

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年 5 月 13 日 (13.05.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/039866 A1

(51) 国際特許分類⁷: C08G 73/08, C09K 11/06, H05B 33/14

県 藤沢市 西俣野 1 2 2-1 オンソレイエ 1 0 2 号
Kanagawa (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/013597

(74) 代理人: 福村 直樹 (FUKUMURA, Naoki); 〒151-0053
東京都 渋谷区 代々木 2-21-10 代々木パレス 4F Tokyo
(JP).

(22) 国際出願日: 2003 年 10 月 24 日 (24.10.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2002-315029
2002 年 10 月 29 日 (29.10.2002) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ヒロセエンジニアリング株式会社 (HIROSE ENGINEERING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒146-0092 東京都 大田区 下丸子 二丁目 14 番 8 号 Tokyo (JP).

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 仲矢 忠雄 (NAKAYA, Tadao) [JP/JP]; 〒113-0033 東京都 文京区 本郷二丁目 3 5-1 6 コータス弓町 4 0 2 号 Tokyo (JP). 飛田 道昭 (TOBITA, Michiaki) [JP/JP]; 〒246-0036 神奈川県 横浜市 瀬谷区 北新 2-1 6 Kanagawa (JP). 江藤 直伸 (ETO, Naonobu) [JP/JP]; 〒245-0016 神奈川県 横浜市 泉区 和泉町 5 2 9 1 フォンテヌ ANN 1-1 0 3 Kanagawa (JP). 小寺 利広 (KODERA, Toshihiro) [JP/JP]; 〒252-0812 神奈川県

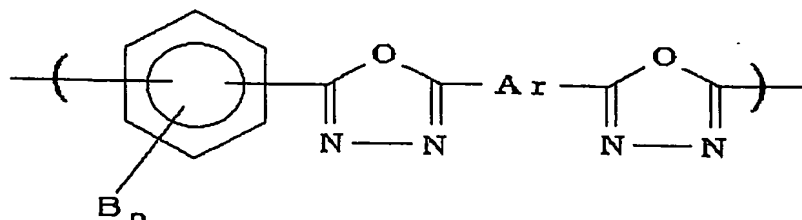
添付公開書類:

- 国際調査報告書
- 補正書・説明書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: LUMINESCENT POLYMERS AND LIGHT EMITTING DEVICES

(54) 発明の名称: 発光性ポリマー及び発光素子



(57) Abstract: Luminescent polymers characterized by comprising repeating units represented by the general formula (1); and light-emitting devices made by using the same: (1) wherein Ar is a group represented by one of the general formulae (2) to (5); B is -Y-Ar¹, -Y-R, or hydrogen; Y is a single bond or -O-; Ar¹ is a group represented by the general formula (6); R is alkyl or alkenyl; nB' s may be the same or different from each other; when B' s in a group represented by one of the general formulae (2) to (5) are each hydrogen, at least one of B' s in the general formula (1) is -Y-Ar¹ or -Y-R, while when B' s bonded to the benzene nucleus in the general formula (1) are each hydrogen, at least one of B' s in a group represented by one of the general formulae (2) to (5) is -Y-Ar¹ or -Y-R; and n is an integer of 1 to 4.

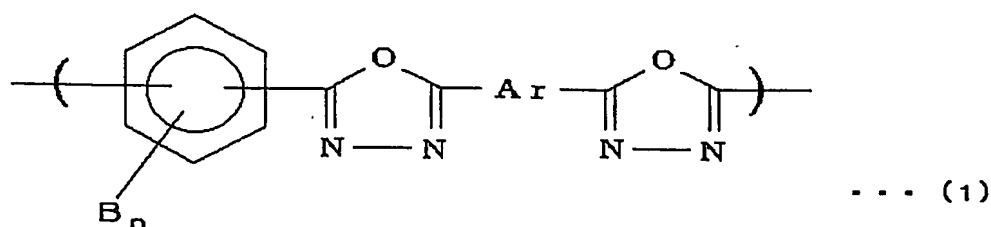
(続葉有)

BEST AVAILABLE COPY

WO 2004/039866 A1

(57) 要約:

以下の、式（１）で示される繰り返し単位を有することを特徴とする発光性ポリマー及びこれを用いた発光素子。



（但し、式（１）において、 A_r は、式（２）～式（５）で示される基である。 B は、 $-Y-A_r^1$ 、 $-Y-R$ 又は水素原子を示す。また、 Y は単結合又は $-O-$ を示す。 A_r^1 は、式（６）で示される基である。 R はアルキル基又はアルケニル基である。 n 個の B は同一であっても相違していてもよい。式（２）～式（５）で示される基における B が水素原子のときには式（１）における複数の B の少なくとも１つの B は $-Y-A_r^1$ 又は $-Y-R$ であり、式（１）におけるベンゼン核に結合する B が水素原子であるときには式（２）～式（５）で示される基における複数の B の少なくとも１つの B は $-Y-A_r^1$ 又は $-Y-R$ である。 n は１～４の整数を示す。）

明細書

発光性ポリマー及び発光素子

技術分野

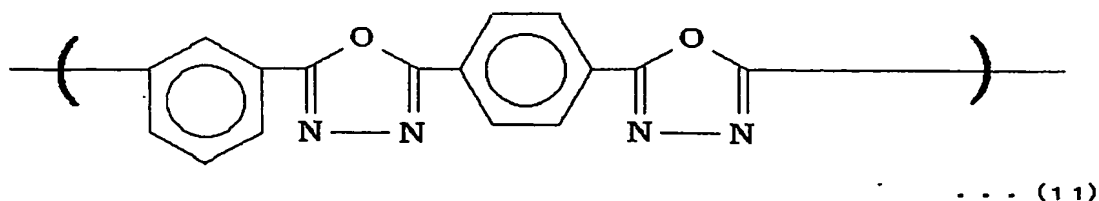
この発明は、発光性ポリマー及び発光素子に関し、詳しくは、フィルム又はシートに容易に成形することができ、発光素子に容易に組み込むことができ、高輝度で青色に発光可能な発光素子を与えることのできる発光性ポリマー及びそのような発光性ポリマーを用いて容易に製造することができ、かつ高輝度で青色に発光可能な発光素子に関する。

背景技術

従来、オキサジアゾールを主鎖中に有するポリマーとしてポリオキサジアゾールが知られている（非特許文献１）。

【非特許文献１】 井本 稔編集、「－新しい合成化学４－ 新しい合成樹脂」共立出版、昭和３９年１０月１日初版発行、p. ２１９

このポリオキサジアゾールは、式（１１）で示され、耐熱合成繊維として知られている。



しかしながら、上記文献には、このポリオキサジアゾールは通電等のエネルギーの印加により発光するとの記載がない。

一方、エネルギーの付与により高輝度で発光する発光物質が開発されるとすれば、そのような発光物質は有機ELパネル等のディスプレイに応用可能である（非特許文献2）。

【非特許文献2】 「特集 [LCD (ディスプレイ)]」 NIKKEI MICRODEVICES、2001年5月号、p. 93-102

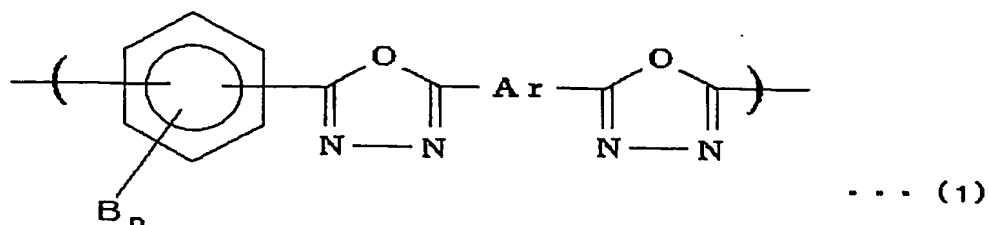
しかしながら、高分子の発光物質はまだ未開発である。高分子の発光物質即ち発光性ポリマーが開発されるとすると、低分子の発光化合物を有機EL素子に組み込む場合のように、低分子の発光化合物を蒸着する蒸着操作、低分子の発光化合物を溶媒に溶解してこれを電極基板に流延し、ついで溶媒を除去する操作、又は低分子の発光化合物をポリマー中に分散させてなるポリマー組成物を電極基板上にフィルム状に積層する操作等が不要になるという工業的メリットが期待される。

この発明は、フィルム又はシートに容易に成形することができ、発光素子に容易に組み込むことができる発光性ポリマー及びそのような発光性ポリマーを用いて容易に製造することができる発光素子を提供することを、目的とする。

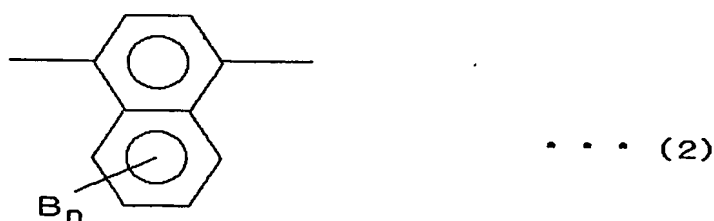
発明の開示

前記課題を解決するための手段は、式(1)で示される繰り返し単位を有するこ

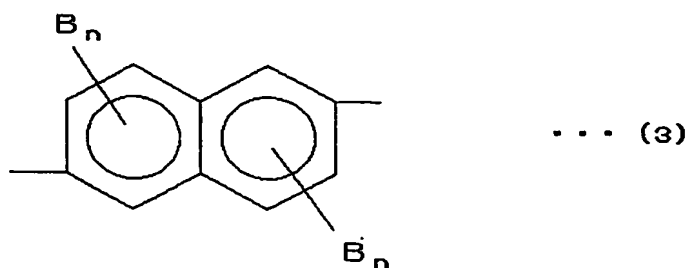
とを特徴とする発光性ポリマーである。



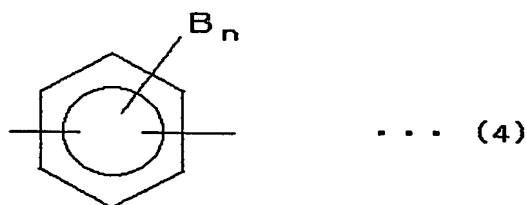
(但し、式(1)において、Arは、式(2)～式(5)で示される基である。Bは、 $-Y-Ar^1$ 、 $-Y-R$ 又は水素原子を示す。また、Yは単結合又は $-O-$ を示す。Ar¹は、式(6)で示される基である。Rはアルキル基又はアルケニル基である。n個のBは同一であっても相違していてもよい。式(2)～式(5)で示される基におけるBが水素原子のときには式(1)における複数のBの少なくとも1つのBは $-Y-Ar^1$ 又は $-Y-R$ であり、式(1)におけるベンゼン核に結合するBが水素原子であるときには式(2)～式(5)で示される基における複数のBの少なくとも1つのBは $-Y-Ar^1$ 又は $-Y-R$ である。nは1～4の整数を示す。)



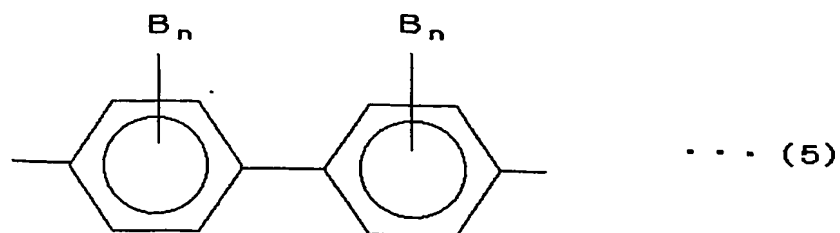
(但し、式(2)において、Bは式(1)におけるのと同様の意味を示す。nは1～4の整数を示す。複数のBは同一であっても相違していてもよい。)



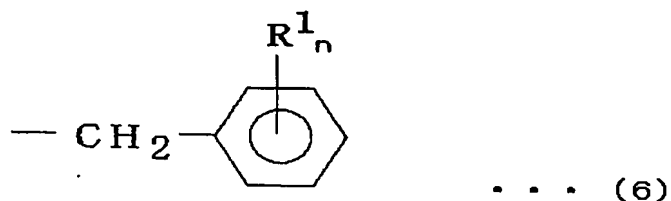
(但し、式 (3) において、 B は式 (1) におけるのと同様の意味を示す。 n は 1 ～ 3 の整数を示す。一個のベンゼン核に結合する複数の B は同一であっても相違していてもよい。一方のベンゼン核に結合する B と他方のベンゼン核に結合する B とは同一であっても相違していてもよい。)



(但し、式 (4) において、 B は式 (1) におけるのと同様の意味を示す。 n は 1 ～ 4 の整数を示す。ベンゼン核に結合する複数の B は同一であっても相違していてもよい。)

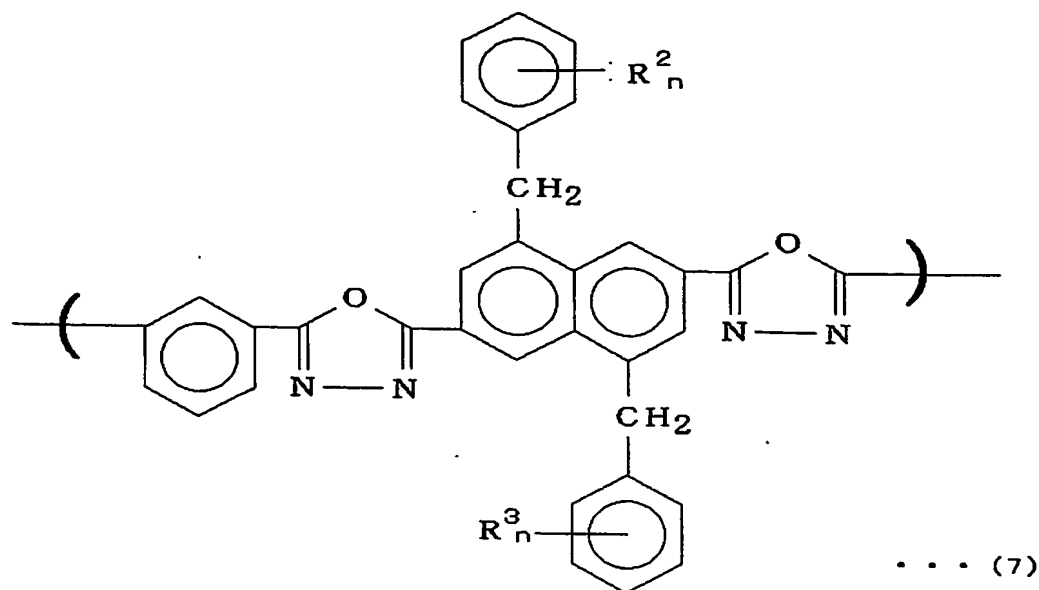


(但し、式 (5) において、B は式 (1) におけるのと同様の意味を示す。n は 1 ～ 4 の整数を示す。一個のベンゼン核に結合する複数の B は同一であっても相違していてもよい。一方のベンゼン核に結合する B と他方のベンゼン核に結合する B とは同一であっても相違していてもよい。)



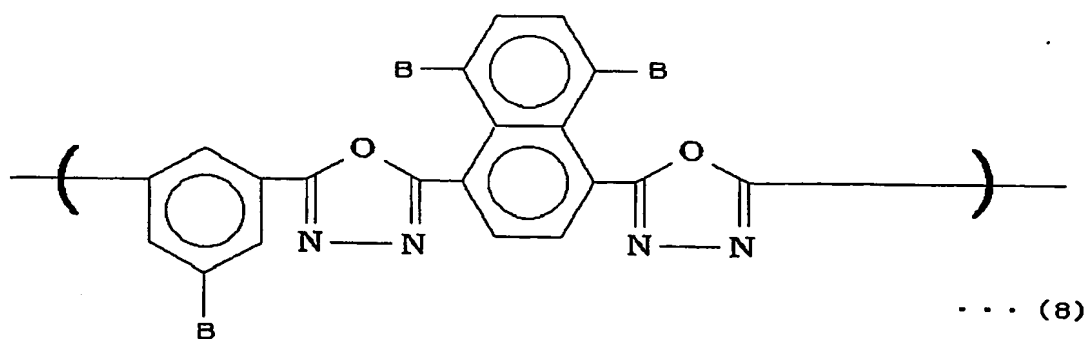
(但し、式 (6) において、R¹ は水素原子又はアルキル基である。n は 1 ～ 5 の整数を示す。)

前記発光性ポリマーの好適例は、式 (7) で示される繰り返し単位を有することを特徴とする発光性ポリマーであり、



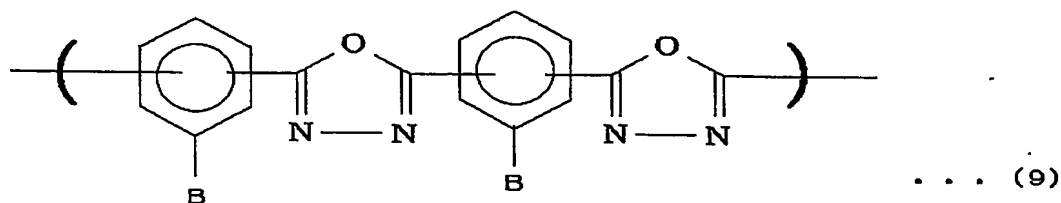
(但し、式 (7) において、 R^2 及び R^3 はアルキル基である。 n は 1～5 の整数を示す。一つのベンゼン核に結合する R^2 又は R^3 は同一であっても相違していてもよい。一方のベンゼン核に結合する R^2 又は R^3 は、他方のベンゼン核に結合する R^2 又は R^3 と同一であっても相違していてもよい。)

前記発光性ポリマーの好適例は、式 (8) で示される繰り返し単位を有することを特徴とする発光性ポリマーであり、



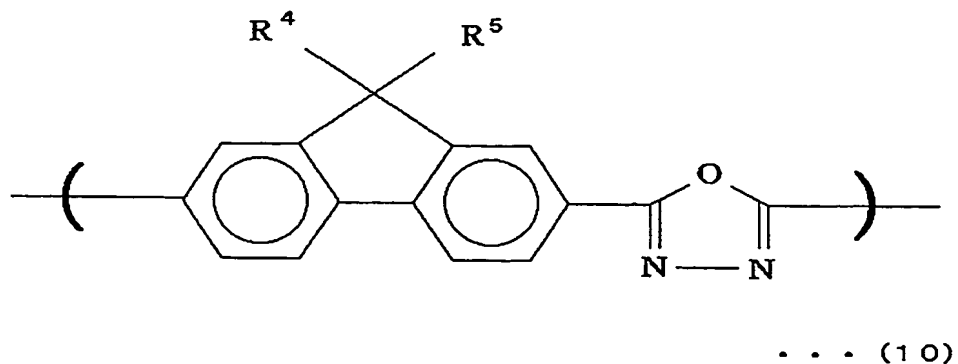
(但し、式(8)において、Bは前記式(1)におけるBと同様であり、式(8)における3個のBの少なくとも1つが、 $-Y-Ar^1$ 、又は $-Y-R$ である。この Ar^1 及びRは式(1)におけるのと同様である。)

前記発光性ポリマーの好適例は、式(9)で示される繰り返し単位を有することを特徴とする発光性ポリマーであり、



(但し、式(9)において、Bは式(1)におけるのと同様であり、2個のBの少なくとも1つのBは、 $-Y-Ar^1$ 、又は $-Y-R$ である。)

前記課題を解決するための他の手段は、式(10)で示される繰り返し単位を有することを特徴とする発光性ポリマーであり、



(但し、式(10)において、 R^4 及び R^5 は、アルキル基を示し、互いに同一であっても相違していてもよい。)

前記課題を解決するための他の手段は、前記(1)～(5)に記載の発光性ポリマーのフィルムを一对の電極間に備えて成ることを特徴とする発光素子である。

図面の簡単な説明

図1は、この発明に係わる一例としての発光素子を示す説明図である。

図2は、この発明に係わる他の例としての発光素子を示す説明図である。

図3は、この発明に係わるその他の例としての発光素子を示す図面である。

図4は、この発明に係わるその他の例としての発光素子を示す図面である。

図5は、実施例1において合成された化合物(a)のNMRスペクトルチャートである。

図6は、実施例1において合成された化合物(b)のNMRスペクトルチャートである。

図7は、実施例1において合成された化合物(b)のIRスペクトルチャートである。

図8は、実施例1において合成された化合物(c)のNMRスペクトルチャートである。

図9は、実施例1において合成された化合物(c)のIRスペクトルチャートである。

図10は、実施例1において合成されたポリマー(e)のIRスペクトルチャートである。

図 1 1 は、実施例 1 において合成されたポリマー (e) の蛍光スペクトルチャートである。

図 1 2 は、実施例 2 において合成されたポリマー (e 1) の IR スペクトルチャートである。

図 1 3 は、実施例 2 において合成されたポリマー (e 1) の蛍光スペクトルチャートである。

図 1 4 は、実施例 3 において合成されたポリマー (e 2) の IR スペクトルチャートである。

図 1 5 は、実施例 3 において合成されたポリマー (e 2) の蛍光スペクトルチャートである。

図 1 6 は、実施例 4 において合成された化合物 (d 3) の IR スペクトルチャートである。

図 1 7 は、実施例 4 において合成された化合物 (d 3) の NMR スペクトルチャートである。

図 1 8 は、実施例 4 において合成されたポリマー (e 3) の IR スペクトルチャートである。

図 1 9 は、実施例 4 において合成されたポリマー (e 3) の蛍光スペクトルチャートである。

図 2 0 は、実施例 5 において合成された化合物 (d 6) の NMR スペクトルチャートである。

図 2 1 は、実施例 5 において合成された化合物 (d 6) の IR スペクトルチャートである。

図 2 2 は、実施例 5 において合成された化合物 (e 6) の IR スペクトルチャート

トである。

図 2 3 は、実施例 5 において合成された化合物 (e 6) の蛍光スペクトルチャートである。

図 2 4 は、実施例 6 において合成された化合物 (f 7) の IR スペクトルチャートである。

図 2 5 は、実施例 6 において合成された化合物 (f 7) の蛍光スペクトルチャートである。

図 2 6 は、実施例 7 において合成された化合物 (d 8) の IR スペクトルチャートである。

図 2 7 は、実施例 7 において合成された化合物 (d 8) の蛍光スペクトルチャートである。

図 2 8 は、実施例 8 において合成された化合物 (b 9) の IR スペクトルチャートである。

図 2 9 は、実施例 8 において合成された化合物 (b 9) の蛍光スペクトルチャートである。

図 3 0 は、実施例 9 において合成された化合物 (b 1 0) の IR スペクトルチャートである。

図 3 1 は、実施例 9 において合成された化合物 (b 1 0) の蛍光スペクトルチャートである。

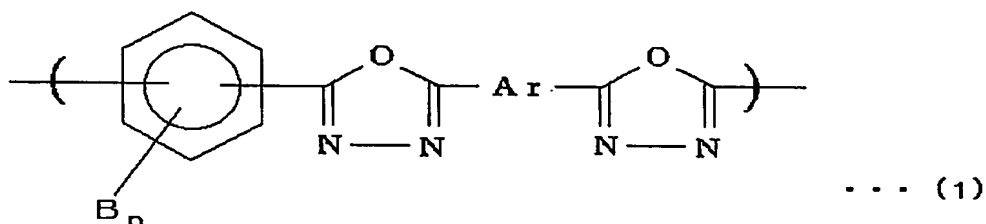
図 3 2 は、実施例 1 0 において合成された化合物 (e 1 1) の IR スペクトルチャートである。

図 3 3 は、実施例 1 0 において合成された化合物 (e 1 1) の蛍光スペクトルチャートである。

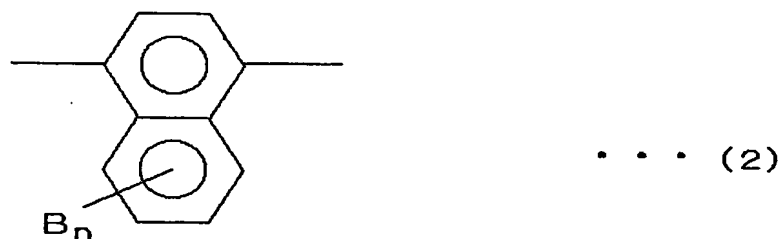
発明を実施するための最良の形態

この発明に係る発光性ポリマーは、その主鎖中にオキサジアゾール環と置換基を結合する芳香族基とを有する。芳香族基に置換基を有することにより、この発光性ポリマーは、可撓性を有するに至り、フィルム形成が可能になる。また、芳香族基に置換する置換基により、高分子全体の発光強度が増強される。

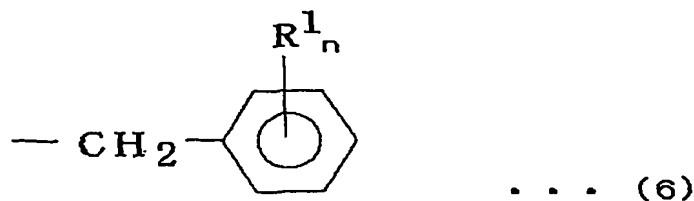
このような特性を有するこの発明の発光性ポリマーは、式（１）で示される繰り返し単位を有する。



前記式（１）におけるArは式（２）～式（５）で示される芳香族基である。



式（２）において、Bは、 $-Y-Ar^1$ 、 $-Y-R$ 又は水素原子を示す。また、Yは単結合又は $-O-$ を示す。 Ar^1 は、式（６）で示される基である。Rはアルキル基又はアルケニル基である。

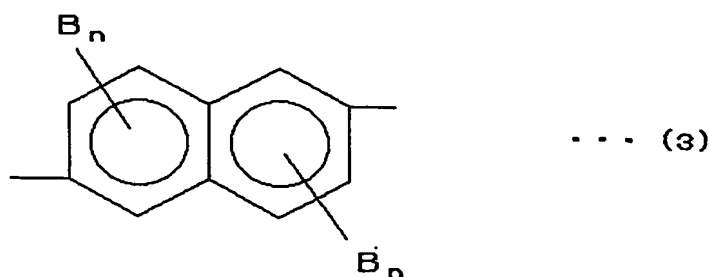


式(6)において、 R^1 は水素原子又はアルキル基である。 R^1 がアルキル基であるとき、そのアルキル基としては、炭素数が20以下のアルキル基、特に炭素数が10以下のアルキル基、さらには炭素数が1～5の低級アルキル基を好適例として挙げることができ、具体的にはメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、2-ブチル基、*t*-ブチル基等を挙げるができる。

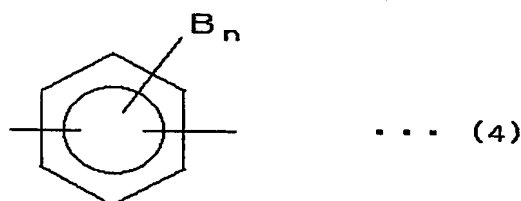
式(6)において、 R^1 がベンゼン核に結合する数としての n は1～5である。ベンゼン核に結合する複数の R^1 は、同一であっても相違していてもよい。

式(6)で示される好ましい基としては、パラ位に炭素数1～5の低級アルキル基が置換する置換ベンジル基である。

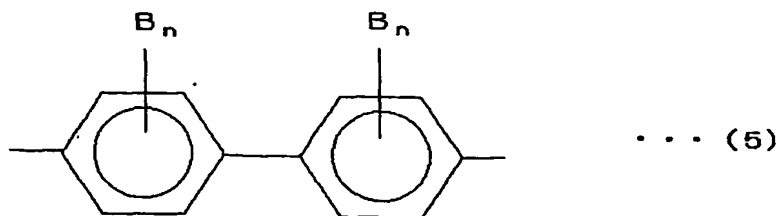
式(2)において、 R で示されるアルキル基としては、たとえば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、2-ブチル基、*t*-ブチル基等を挙げるができる。 R として好ましいアルキル基は、炭素数が1～10の低級アルキル基である。また、式(2)において、 R で示されるアルケニル基は、二重結合が炭素鎖中の末端にあっても、また炭素鎖の中央部に有っても良い。 R で示される好適なアルケニル基は、20以下の炭素数を有する。



前記式(1)における A_r の一態様を示す式(3)において、 B は、式(2)におけるのと同様である。式(3)で示されるナフタレン環におけるベンゼン核に結合する B の数を示す n は、1～3である。ナフタレン環に結合する複数の B は同一であっても相違していてもよい。またナフタレン環における一方のベンゼン環に結合する B と他方のベンゼン環に結合する B とは、同一であっても相違していてもよい。 B の好ましい結合位置は、ナフタレン環における2位及び5位である。



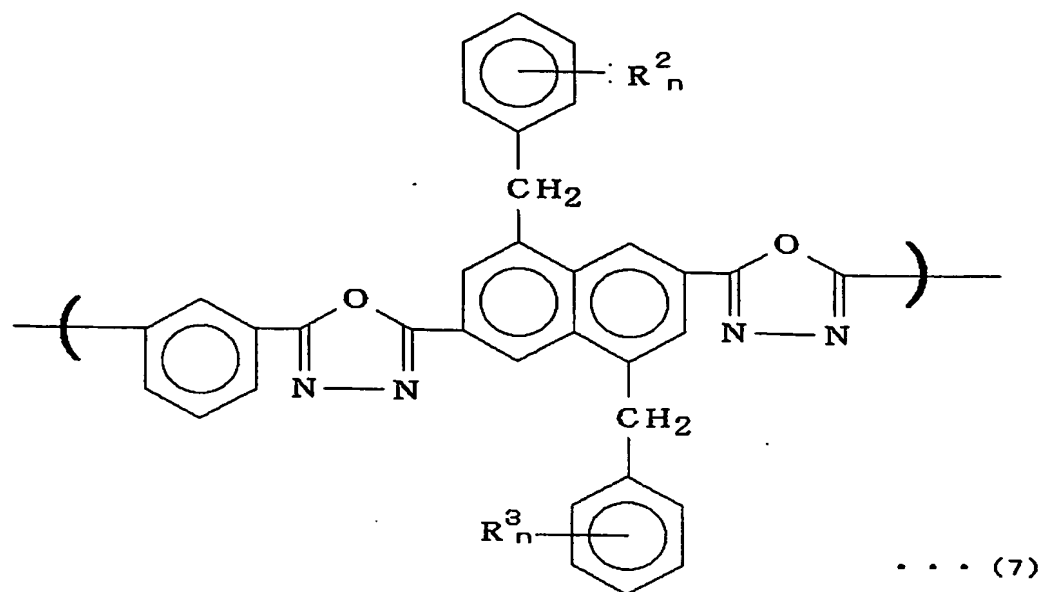
前記式(1)における A_r の一態様を示す式(4)において、 B は式(2)におけるのと同様である。式(4)における n は、1～4の整数である。ベンゼン核に結合する複数の B は同一であっても相違していてもよい。



前記式(1)におけるArの一態様を示す式(5)において、Bは式(2)におけるのと同様である。式(5)におけるnは、1～4の整数である。ビフェニル構造におけるベンゼン核に結合する複数のBは同一であっても相違していてもよい。ビフェニル構造における一方のベンゼン核に結合するBと他方のベンゼン核に結合するBとは、同一であっても相違していてもよい。

式(1)におけるベンゼン核に結合するBは、式(2)におけるBと同様である。式(1)におけるBの結合数を示すnは、1～4の整数である。

前記式(1)で示される繰り返し単位を有する発光性ポリマーの中でも好ましい発光性ポリマーは、式(7)～(9)で示される繰り返し単位を有する。

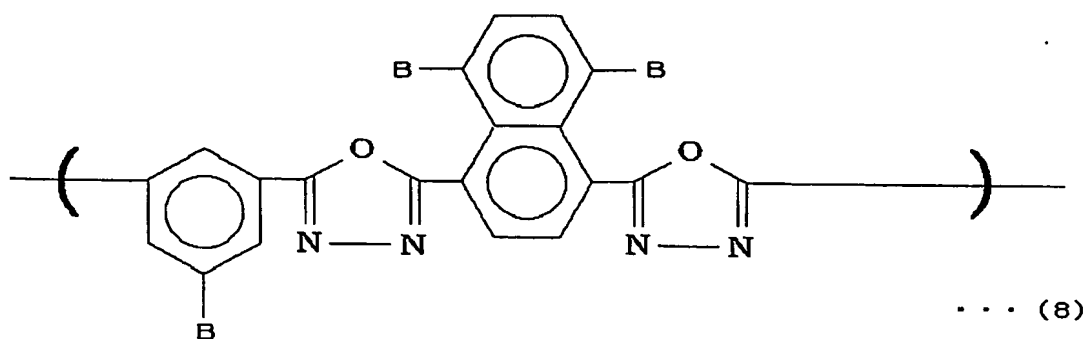


式(7)において、 R^2 及び R^3 はアルキル基である。 n は1～5の整数を示す。一つのベンゼン核に結合する R^2 又は R^3 は同一であっても相違していてもよい。一方のベンゼン核に結合する R^2 又は R^3 は、他方のベンゼン核に結合する R^2 又は R^3 と同一であっても相違していてもよい。

R^2 又は R^3 で示されるアルキル基としては、たとえば、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 i -プロピル基、 n -ブチル基、2-ブチル基、 t -ブチル基等を挙げることができ、好ましいアルキル基は、炭素数が1～5の低級アルキル基である。

式(7)で示される繰り返し単位を有する発光性ポリマーにおいては、オキサジアゾール構造とそのオキサジアゾール構造に隣接するナフタレン環とがそれらの二重結合が共役すること、超共役するメチレン基を介してナフタレン環にベンゼン環が結合していることとにより、 π 電子の励起状態と基底状態とにおけるエネルギー

差が例えば青色発光可能な値に調整される。また、ベンゼン核に R^2 又は R^3 で示されるアルキル基が結合しているので、式(7)で示される繰り返し単位を有する青色に発光可能な発光性ポリマーは、フィルム形成可能になる。

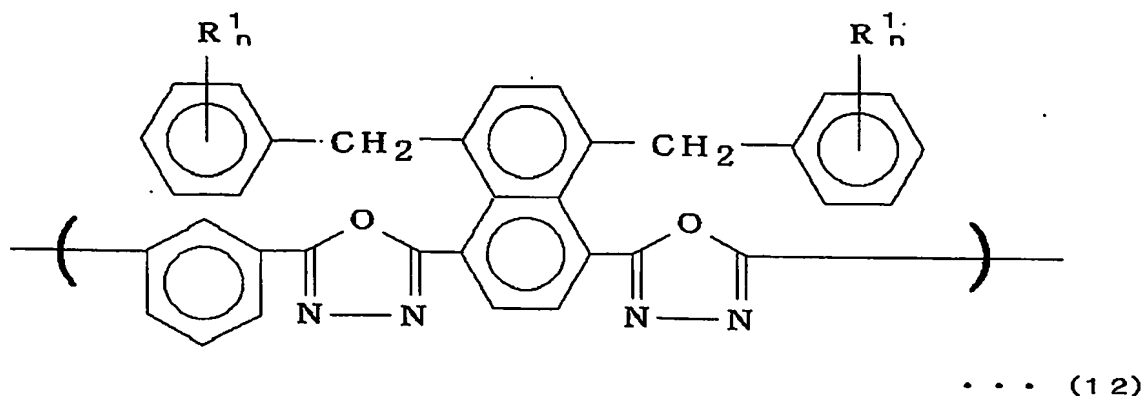


式(8)において、3個のBそれぞれは、式(2)におけるBと同様の意味を示す。式(8)で示される繰り返し単位中のベンゼン核に結合するB及びナフタレン環に結合するBの何れかは、 $-Y-Ar^1$ 、又は $-Y-R$ である。

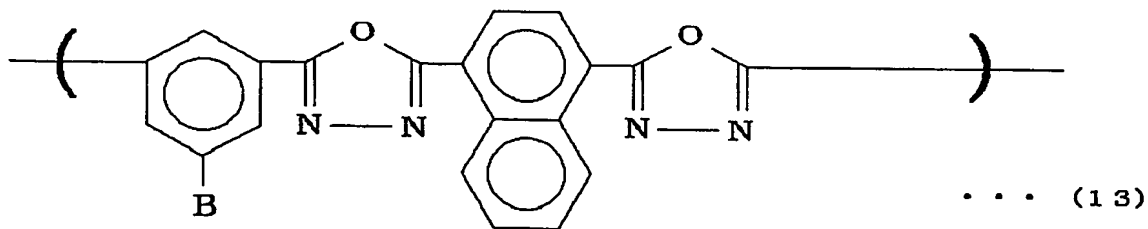
この式(8)で示される繰り返し単位を有する発光性ポリマーは、式(7)で示される繰り返し単位を有する発光性ポリマーと同様に、ベンゼン核、オキサジアゾール構造及びナフタレン環という剛直な主鎖構造にフレキシブルなアルキル基が結合することにより、フィルム形成能を獲得する。しかも、ベンゼン核、オキサジアゾール構造及びナフタレン環における二重結合が超共役すること、ナフタレン環又はベンゼン核に、超共役可能なメチレン基を介してベンゼン環が結合することによって、理由は明確ではないが、青色発光可能な π 電子状態が実現され、しかも発光性ポリマーの発光強度が増大される。

式(8)で示される繰り返し単位の中でも好ましいのは、式(12)で示される

繰返し単位、及び式（１３）で示される繰返し単位である。



式（１２）において、 R^1 及び n は、式（６）における R^1 及び n と同様の意味を有する。式（１２）で示される繰返し単位を有する発光性ポリマーは、ナフタレン核に超共役するメチレン基を介してベンゼン核が結合しているため、部主鎖中のベンゼン核及びオキサジアゾール構造における π 電子とメチレン基を介して結合する側鎖部分のベンゼン核における π 電子とが共通する電子雲として広がり、これによって発光強度が増大される。さらに、側鎖における R^1 が、この繰返し単位を有する発光性ポリマーにフィルム形成能を与える。

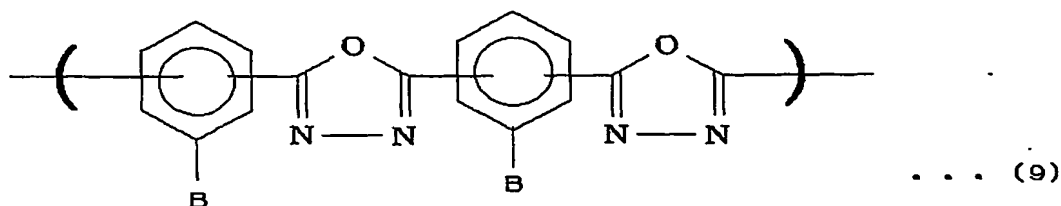


式（１３）において、 B は、式（２）における B と同様の意味を示す。

式（１３）で示される繰返し単位を有する発光性ポリマーは、その側鎖として

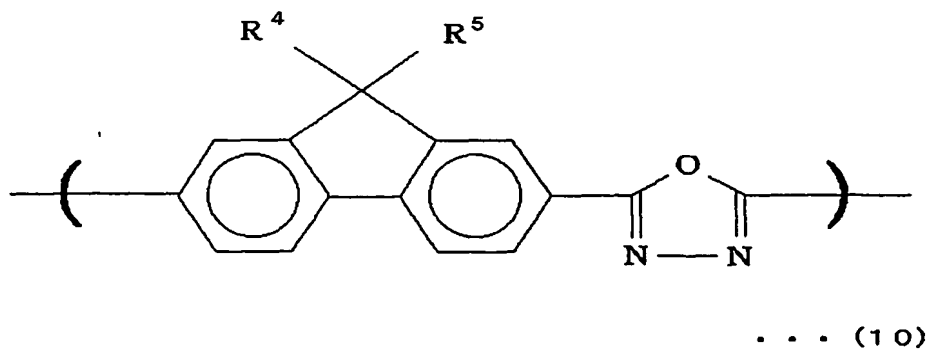
Bを有するので、フィルム形成能がある。また主鎖中のベンゼン核及びオキサジアゾール構造に含まれている π 電子により、発光性を有する。

式（１）で示される繰り返し単位に含まれる好適な繰り返し単位の一つは、式（９）で示される。



式（９）において、Bは、前記式（１）におけるBと同様の意味を示す。一方のベンゼン核に結合するBは、他方のベンゼン核に結合するBと同一であっても相違していてもよい。

この発明の他の発光性ポリマーは、式（１０）で示される繰り返し単位を有する。式（１０）で示される繰り返し単位は、式（１）で示される繰り返し単位に含まれない。



式(10)において、 R^4 及び R^5 はアルキル基を示し、互いに同一であっても相違していてもよい。 R^4 及び R^5 で示されるアルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、2-ブチル基、*t*-ブチル基等を挙げることができ、好ましいアルキル基は、炭素数が1～10の低級アルキル基である。

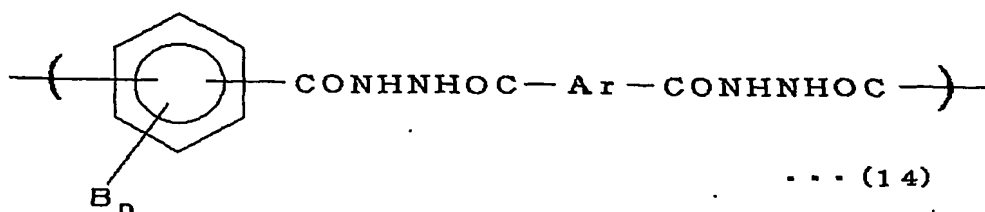
式(10)で示される繰り返し単位を有する発光性ポリマーにおいては、フルオレン骨格とオキサジアゾール構造とにおいて π 電子が共役しているので、発光性を具備する。また、 R^4 及び R^5 が結合するので、発光性ポリマーはフィルム形成能を有する。

式(1)又は(10)で示される繰り返し単位を有する発光性ポリマーの分子量は、少なくとも8000であり、好ましくは少なくとも10,000であり、特に10,000～1,000,000である。

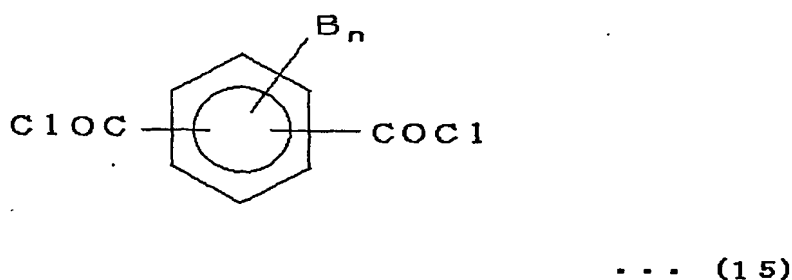
式(1)で示される繰り返し単位を有する発光性ポリマーは、次のようにして製造することができる。

式(1)で示される繰り返し単位を有する発光性ポリマーは、式(14)で示される繰り返し単位を有するポリマーを、窒素ガス等の不活性雰囲気下に、例えばポリリン酸等の存在下で、又はトリクロロオキシリン(POCl_3)の存在下で、加熱することにより、得ることができる。加熱温度は、通常、その溶媒の沸点(常圧下)以下の適宜の温度である。又は、式(14)で示される繰り返し単位を有する

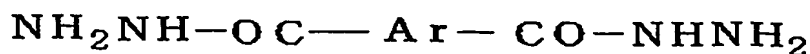
ポリマーを、窒素気流などの不活性ガス気流中で、高温に加熱することにより、得ることもできる。



式(14)で示される繰り返し単位を有するポリマーは、式(15)で示される酸クロライド等の酸ハライドと式(16)で示されるカルボヒドラジン化合物とを、窒素ガス等の不活性雰囲気下に、テトラヒドラフラン(THF)、ジメチル酢酸エステル(DMAc)等の溶媒中で、ピリジン、ヘキサメチルリン酸トリアミド、トリス(ジメチルアミノ)ホスフィン等の脱ハロゲン化水素剤の存在下で、反応させてハロゲン化水素を脱離することにより、得ることができる。



式(15)において、B及びnは前記と同様の意味を示す。



... (16)

式(16)で示されるカルボヒドラジン化合物は、式(17)で示される酸クロライド等の酸ハライドとヒドラジンとを、窒素ガス等の不活性雰囲気中で、THF、DMAc等の溶媒中で、前記した脱ハロゲン化水素剤の存在下に、最高120℃程度までの適宜の高温に加熱して反応させることにより、得ることができる。



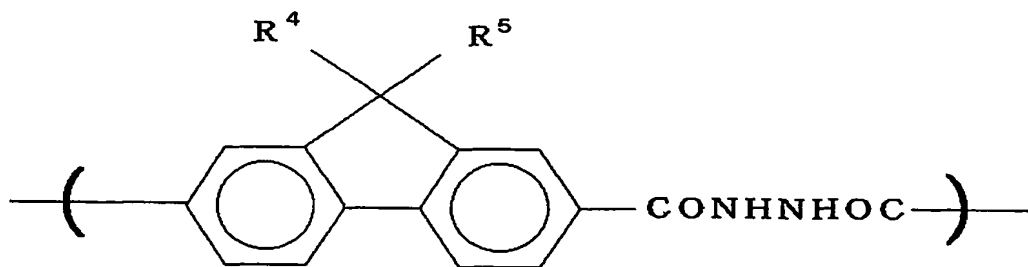
... (17)

式(17)で示される酸クロライドにおけるAr中の置換基Bが、 $-\text{O}-\text{Ar}^1$ 又は $-\text{O}-\text{R}$ (Ar^1 及びRは、前記と同様の意味を示す。)である場合、 $-\text{O}-\text{Ar}^1$ 又は $-\text{O}-\text{R}$ の導入は、ウィリアムソン(Williamson)合成により容易に行うことができる。ウィリアムソン合成は、アルコラート($\text{R}'\text{OY}$ (但し、 R' はアルキル基又は芳香族基であり、Yはナトリウム等のアルカリ金属である。))とハロゲン化アルキル($\text{R}''\text{OX}$ (但し、 R'' はアルキル基又は芳香族基であり、Xはハロゲン原子である。))とを反応させて $\text{R}'-\text{O}-\text{R}''$ 型の混合エーテルを合成する周知の方法である(石川清一、表 美守著、「有機化学要論」昭和52年2月25日六訂第8刷発行、培風館発行、p183)。Williamson合成自体はよく知られた反応であるから、エーテル結合を有するBを置換する式(17)で示される酸クロ

ライドを合成するための反応条件（雰囲気、溶媒の種類、反応温度、反応時間等）については、その詳細な説明を省略する。

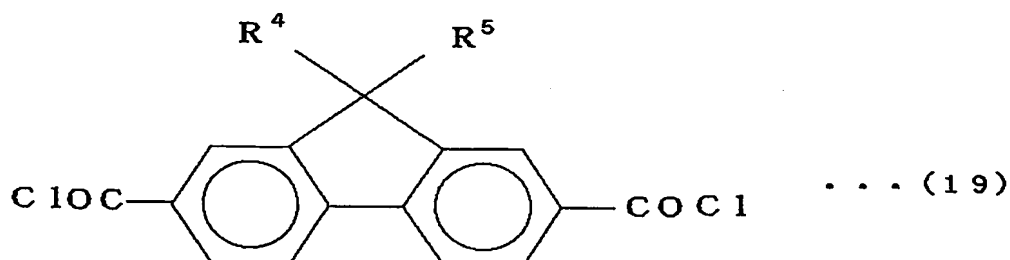
式（１７）で示される酸クロライドにおける A_r 中の置換基 B が、 $-A_r^1$ 又は $-R$ である場合、芳香族基への $-A_r^1$ 又は $-R$ の導入は、亜鉛等の金属触媒の存在下に、不活性雰囲気下に、ベンゼン環、ナフタレン環に $X-A_r^1$ 又は $X-R$ （但し、 X はハロゲン原子である。）を反応させることにより、容易におこなうことができる。したがって、その詳細な説明を省略する。

式（１０）で示される繰り返し単位を有する発光性ポリマーも、基本的には式（１）で示される繰り返し単位を有する発光性ポリマーと同様にして製造することができる。すなわち、式（１８）で示される繰り返し単位を有するポリマーを、窒素ガス等の不活性雰囲気下に、例えばポリリン酸等の存在下で、又は塩化ホスホリル（ $POCl_3$ ）の存在下で、又は減圧下に窒素ガス等の不活性ガスの気流下又は雰囲気下に加熱することにより、得ることができる。

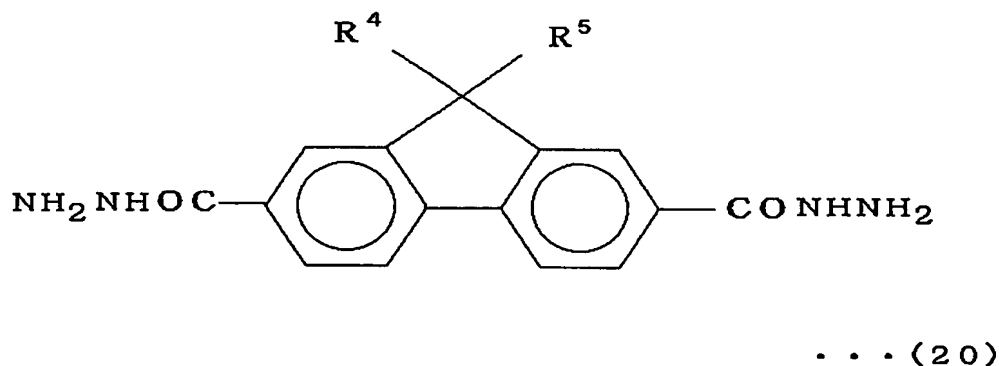


... (18)

式(18)において、 R^4 及び R^5 は前記と同様の意味を示す。式(18)で示す繰り返し単位を有するポリマーは、式(19)で示される酸クロライド等の酸ハライドと式(20)で示されるカルボヒドラジン化合物とを、ピリジン等の脱ハロゲン化剤の存在下に、テトラヒドロフラン等の溶媒中で、 60°C ～溶媒の沸点以下の温度に加熱して反応させることにより製造されることができる。



式(19)において、 R^4 及び R^5 は前記と同様の意味を示す。この式(19)で示される酸クロライドは、対応するカルボン酸化合物と塩化チオニルとの反応により、容易に製造することができる。カルボン酸を塩化チオニルにより酸塩化物にする反応は、よく知られているところである。



式(20)において、 R^4 及び R^5 は前記と同様の意味を示す。

式(20)で示されるカルボヒドラジン化合物は、式(19)で示される酸クロライド等の酸ハライドとヒドラジンとをピリジン等の脱ハロゲン化剤の存在下に、テトラヒドロフラン等の溶媒中で、60℃～溶媒の沸点以下の温度に加熱して反応させることにより製造されることができる。

以上のようにして製造されることのできる式(1)、式(7)～(10)で示される繰り返し単位を有する発光性ポリマーは、フィルムに形成することができる。この発光性ポリマーのフィルムを一对の電極間に介装することにより、発光素子が製造される。

図1は、一層型有機EL素子でもある発光素子の断面構造を示す説明図である。図1に示されるように、この発光素子Aは、透明電極2を形成した基板1上に、この発明に係る発光性ポリマーから成るフィルムである発光層3及び電極層4をこの順に積層して成る。

図1に示される発光素子は、その発光層3としてこの発明に係る発光性ポリマーのフィルムを有していると、透明電極2及び電極層4に電流を通電すると、発光性ポリマーの化学構造に応じた色に発光する。また、発光は、前記透明電極2と前記電極層4との間に電界が印加されると、電極層4側から電子が注入され、透明電極2から正孔が注入され、更に電子が発光層3において正孔と再結合し、エネルギー準位が伝導帯から価電子帯に戻る際にエネルギーを光として放出する現象である。

図1に示される発光素子Aは、その全体形状を大面積の平面形状にすると、例え

ば壁面、あるいは天井に装着して、大面積壁面発光素子、及び大面積天井面発光素子等の面状発光照明装置とすることができる。つまり、この発光素子は、従来の蛍光灯のような線光源あるいは電球と言った点光源に代えて面光源として利用されることができる。特に、居住のための室内、事務用の室内、車両室内等の壁面、天井面、あるいは床面をこの発光素子により面光源として発光ないし照明することができる。さらに、この発光素子Aをコンピュータにおける表示画面、携帯電話における表示画面、金銭登録機における数字表示画面等のバックライトに使用することができる。その他、この発光素子Aは、直接照明、間接照明等の様々の光源として使用されることができ、また、夜間に発光させることができて視認性が良好である広告装置、道路標識装置、及び発光掲示板等の光源に使用されることもできる。しかも、この発光素子Aは、発光性ポリマーを発光層に有するので、発光寿命が長い。したがって、この発光素子Aにより発光が長寿命である光源とすることができる。

また、この発光素子Aを、筒状に形成された基板1と、その基板1の内面側に透明電極2、発光層3及び電極層4をこの順に積層してなる管状発光体とすることができる。この発光素子Aは、水銀を使用していないので、従来の水銀を使用する蛍光灯に代替して環境に優しい光源とすることができる。

基板1としては、透明電極2をその表面に形成することができる限り、公知の基板を採用することができる。この基板1として、例えばガラス基板、プラスチックシート、セラミック、表面に絶縁塗料層を形成する等の、表面を絶縁性に加工してなる金属板等を挙げることができる。

発光層 3 は、フィルム状乃至シート状に形成されたこの発明に係る発光性ポリマーを用いて構成することができる。

発光層 3 の厚みは、通常 30～500 nm、好ましくは 100～300 nm である。発光性ポリマーのフィルム乃至シートの厚みが薄すぎると発光光量が不足することがあり、その厚みが大きすぎると、駆動電圧が高くなりすぎて好ましくないことがあり、また、面状体、管状体、湾曲体、環状体とするときの柔軟性に欠けることがある。

発光性ポリマーのフィルム乃至シートは、前記発光性ポリマーを適宜の溶媒に溶解してなる溶液を用いて、塗布法例えばスピンキャスト法、コート法、及びディップ法等により形成することができる。また、発光性ポリマーの粉末を電極間挟んで溶融圧着することにより、発光層 3 を形成することもできる。

前記電極層 4 は、仕事関数の小さな物質が採用され、例えば、MgAg、アルミニウム合金、金属カルシウム等の、金属単体又は金属の合金で形成されることができる。好適な電極層 4 はアルミニウムと少量のリチウムとの合金電極である。この電極層 4 は、例えば基板 1 の上に形成された前記発光層 3 を含む表面に、蒸着技術により、容易に形成することができる。

塗布法及び蒸着法のいずれを採用して発光層を形成するにしても、電極層と発光層との間に、バッファ層を介装するのが好ましい。

前記バッファ層を形成することのできる材料として、例えば、フッ化リチウム等のアルカリ金属化合物、フッ化マグネシウム等のアルカリ土類金属化合物、酸化アルミニウム等の酸化物、4, 4'-ビスカルバゾールビフェニル (Cz-TPD) を挙げることができる。また、例えばITO等の陽極と有機層との間に形成されるバッファ層を形成する材料として、例えばm-MTDATA (4, 4', 4''-トリス (3-メチルフェニルフェニルアミノ) トリフェニルアミン)、フタロシアニン、ポリアニリン、ポリチオフェン誘導体、無機酸化物例えば酸化モリブデン、酸化ルテニウム、酸化バナジウム、フッ化リチウムを挙げることができる。これらのバッファ層は、その材料を適切に選択することにより、発光素子である有機EL素子の駆動電圧を低下させることができ、発光の量子効率を改善することができ、発光輝度の向上を達成することができる。

次にこの発明に係る発光素子の第2の例を図に示す。図2は多層型有機EL素子である発光素子の断面を示す説明図である。

図2に示すように、この発光素子Bは、基板1の表面に、透明電極2、ホール輸送層5、発光層3a, 3b、電子輸送層6及び電極層4をこの順に積層してなる。

基板1、透明電極2、及び電極層4については、図1に示された発光素子Aにおけるのと、同様である。

図2に示される発光素子Bにおける発光層は発光層3a及び発光層3bよりなり、発光層3aは発光化合物を蒸着してなる蒸着膜である。発光層3bは、DPVB

i 層である。このDPVB i 層は、ホスト材料的な機能を有する層である。

前記ホール輸送層 5 に含まれるホール輸送物質としては、トリフェニルアミン系化合物例えばN, N' -ジフェニル-N, N' -ジ(m-トリル)-ベンジジン(TPD)、及び α -NPD等、ヒドラゾン系化合物、スチルベン系化合物、複素環系化合物、 π 電子系スターバースト正孔輸送物質等を挙げることができる。

前記電子輸送層 6 に含まれる電子輸送物質としては、前記電子輸送性物質としては、例えば、2-(4-tert-ブチルフェニル)-5-(4-ビフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール等のオキサジアゾール誘導体及び2, 5-ビス(1-ナフチル)-1, 3, 4-オキサジアゾール、並びに2, 5-ビス(5'-tert-ブチル-2'-ベンゾキサゾリル)チオフェン等を挙げることができる。また、電子輸送性物質として、例えばキノリノールアルミ錯体(A1q3)、ベンゾキノリノールベリリウム錯体(Bebq2)等の金属錯体系材料を好適に使用することもできる。

図2における発光素子Bでは、電子輸送層6はA1q3を含有する。

各層の厚みは、従来から公知の多層型有機EL素子におけるのと同様である。

図2に示される発光素子Bは、図1に示される発光素子Aと同様に作用し、発光する。したがって、図2に示される発光素子Bは、図1に示される発光素子Aと同様の用途を有する。

図 3 に、この発明に係る発光素子の第 3 の例を示す。図 3 は、多層型有機 EL 素子である発光素子の断面を示す説明図である。

図 3 に示される発光素子 C は、基板 1 の表面に、透明電極 2、ホール輸送層 5、発光層 3、電子輸送層 8 及び電極層 4 をこの順に積層してなる。

この図 3 に示す発光素子 C は前記発光素子 B と同様である。

図 4 に発光素子の他の例を示す。この図 4 に示す発光素子 D は、基板 1、電極 2、ホール輸送層 5、発光層 3 及び電極層 4 をこの順に積層してなる。

図 4 に発光素子の他の例を示す。この図 4 に示す発光素子 D は、基板 1、電極 2、ホール輸送層 5、発光層 3 及び電極層 4 をこの順に積層してなる。

前記図 1 ～ 4 に示される発光素子の外に、基板上に形成された透明電極である陽極と電極層である陰極との間に、ホール輸送性物質を含有するホール輸送層と、この発明に係る発光性ポリマーで形成された電子輸送性発光層とを積層して成る二層型有機低分子発光素子（例えば、陽極と陰極との間に、ホール輸送層と、ゲスト色素としてこの発明に係る発光化合物及びホスト色素を含有する発光層とを積層して成る二層型色素ドーブ型発光素子）、陽極と陰極との間に、ホール輸送性物質を含有するホール輸送層と、この発明における発光性ポリマーと電子輸送性物質とを用いて形成された電子輸送性発光層とを積層して成る二層型有機発光素子（例えば、

陽極と陰極との間に、ホール輸送層と、ゲスト色素としてこの発明に係る発光性ポリマー及びホスト色素とを含有する電子輸送性発光層とを積層して成る二層型色素ドープ型有機発光素子)、陽極と陰極との間に、ホール輸送層、この発明に係る発光性ポリマー含有の発光層及び電子輸送層を積層して成る三層型有機発光素子を挙げることができる。

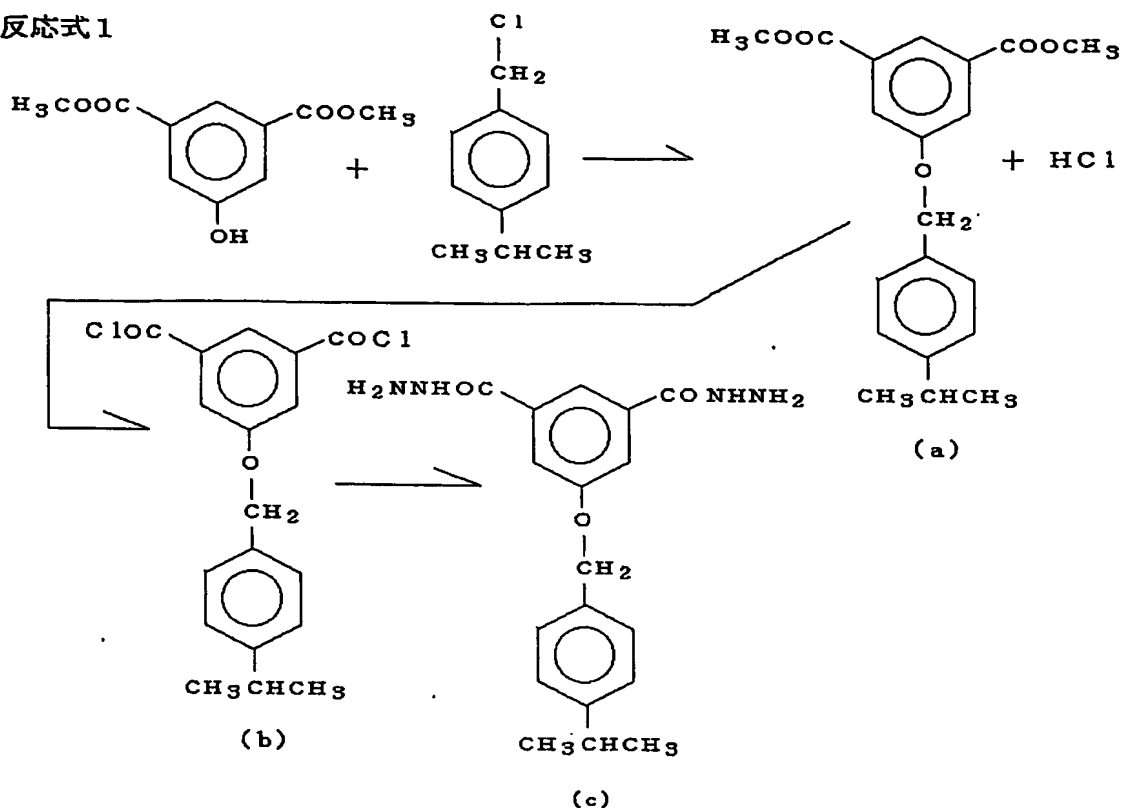
また、前記発光層中には、増感剤としてルブレンが含有されていてもよく、特に、ルブレンとAlq₃とが含有されていてもよい。

この発明に係る発光性ポリマーを利用した発光素子は、例えば一般に直流駆動型の有機EL素子として使用することができ、また、パルス駆動型の有機EL素子及び交流駆動型の有機EL素子としても使用することができる。

(実施例1)

以下の反応式1に従って、以下の手順で(b)で示す酸クロライド及び(c)で示すカルボヒドラジン化合物を合成した。

反応式 1



シクロヘキサノン 300 ml に、5-ヒドロキシイソフタル酸ジメチル 25 g、4-イソプロピルベンジルクロリド 40.1 g 及び炭酸カリウム 98.6 g を加え、得られる混合物を攪拌しながら 160℃ で 13 時間還流し、その後に放冷し、水 600 ml とジエチルエーテル 500 ml とを加えて油層と水層とに分離して油層を取り出した。

この油層を洗浄するため 15% 水酸化ナトリウム水溶液 250 ml を加えて中和し、液液分離して油層を取り出した。この油層を水洗浄後、無水硫酸ナトリウムで乾燥し、油層中の水分を除去してから、濾過した。

次に、濾過液から溶媒をエバポレータで溜去した後にさらに真空ポンプで減圧す

るとともに100℃で2時間乾燥し、その後、石油エーテル70mlに溶解させ、加熱後、放冷し、再結晶した。

この再結晶物を乾燥し、14.8g (収率34.9%)の化合物(a)を得た。
この化合物は、図5に示されるNMRチャートにより同定された。

1,4-ジオキサン60mlに、化合物(a)10gと40%水酸化ナトリウム水溶液20mlとを加え、得られた混合物を攪拌しながら110℃で3時間還流した。

反応液を氷冷した後に、この反応液を塩酸でpH3にし、この塩酸酸性反応液を濾過して固形分を取り出した。この固形分を水洗浄し、さらに、エチルエーテル洗浄した後、乾燥し、8.20gの固形物を得た。

1,4-ジオキサン50mlに、前記固形物8.2gと塩化チオニル38.1mlとを加え、この溶液を攪拌しながら110℃で3.5時間還流した。放冷後、1,4-ジオキサンと塩化チオニルとを減圧蒸留により除去してから、テトラヒドロフラン(以下、THFと記す。)100mlを加え、濾過した後に、エバポレータでTHFを除去し、さらに70℃で10分間真空ポンプで減圧しながら乾燥させ、酸クロライド(反応式1における化合物(b))8.7gを得た。

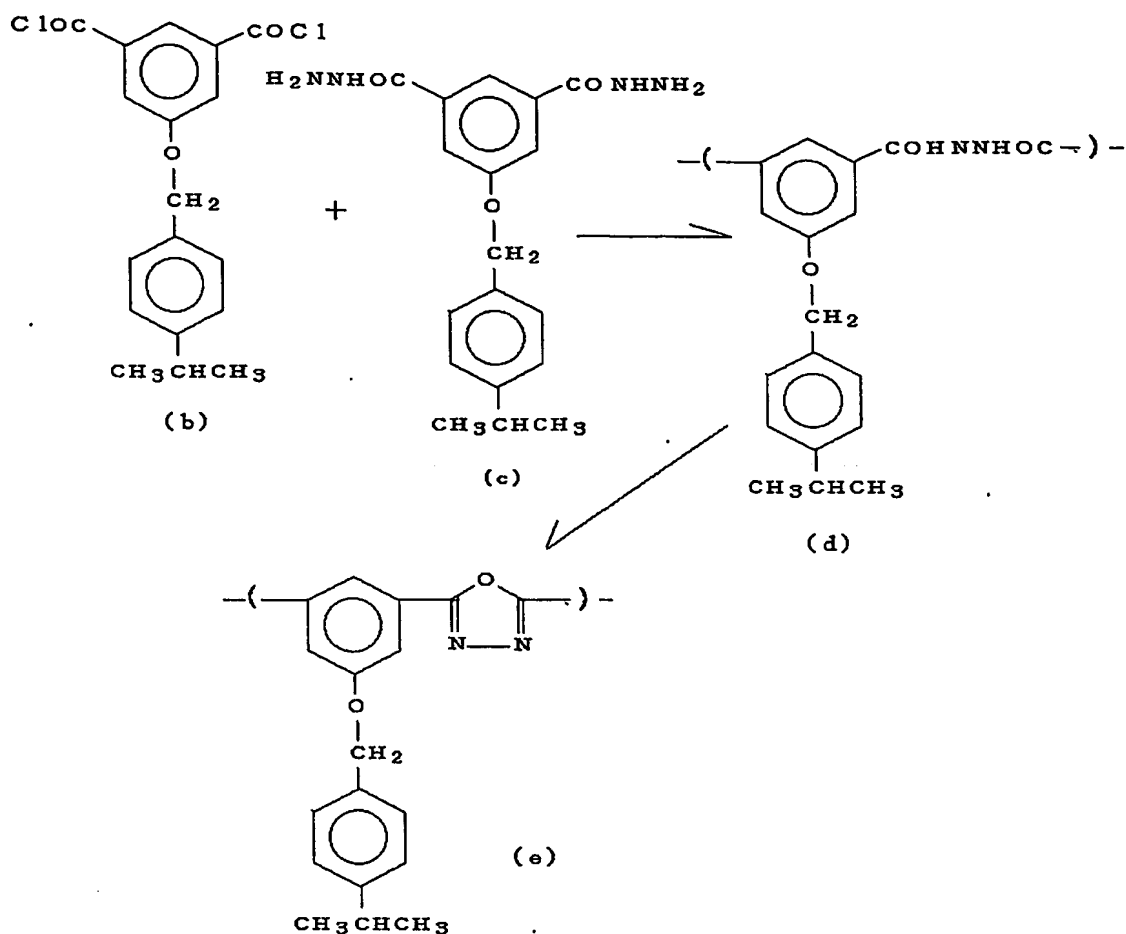
この酸クロライド(b)は、図6に示されるNMRチャート及び図7に示されるIRチャートにより同定された。

ピリジン 1.76 g と無水ヒドラジン 10 g と THF 50 ml と前記酸クロライド (b) 3.9 g と混合し、得られた混合液を室温にしてから、50℃で24時間加熱攪拌を行った。放冷後に、反応生成液を氷水中に投入して固形分を析出させ、濾過し、固形分を水洗浄し、さらに、メタノール洗浄した後、乾燥させ、肌色の固体 1.1 g を得た。

この化合物は、図 8 に示される NMR チャート及び図 9 に示される IR チャートにより、式 (c) の構造を有する化合物であると、同定された。

以下の反応式 2 に示すように、以下の手順に従って、酸クロライド (b) とこれと等モルのカルボヒドラジン化合物 (c) とをトリス (ジメチルアミノ) ホスフィンの存在下に 0～15℃で反応させて繰り返し単位 (d) で示されるポリマー 1.44 g を得た。

反応式 2

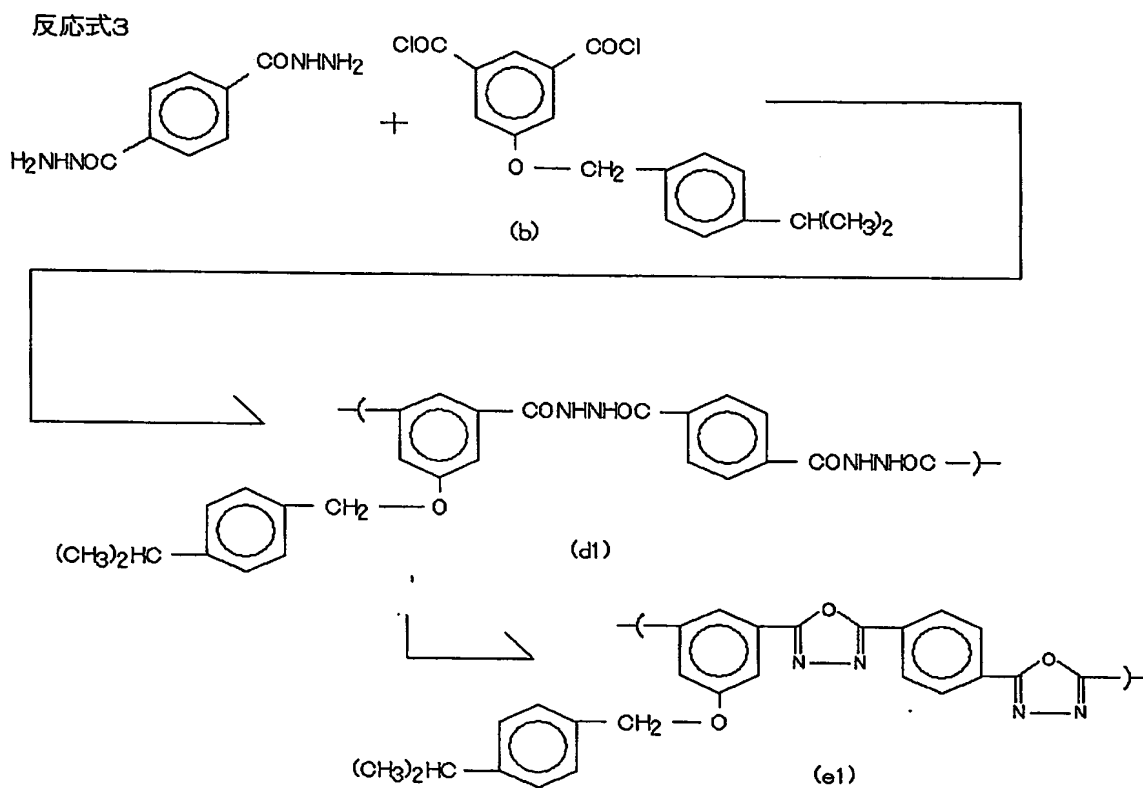


この繰り返し単位 (d) で示されるポリマー 1 g を、ポリリン酸中で 120℃ で 3.5 時間加熱して脱水反応させた。反応終了後、反応生成液を氷水に投入し、ヌツチェで濾過し、得られた固形物を真空乾燥して、ポリマーを 0.47 g 得た。このポリマーは、図 10 に示される IR チャートにより、(e) で示される繰り返し単位を有するポリマーであると、同定された。

また、図 11 に示される蛍光スペクトルチャートにより、式 (e) で示される繰り返し単位を有するポリマーは、発光性ポリマーであることがわかった。

(実施例 2)

以下の反応式 3 に従って、以下の手順で、フェニルー 1, 4-ジカルボヒドラジドと、これと等モルの実施例 1 と同様にして得た酸クロライド (b) とをピリジンの存在下に加熱反応させて繰り返し単位 (d 1) で示されるポリマーを得た。



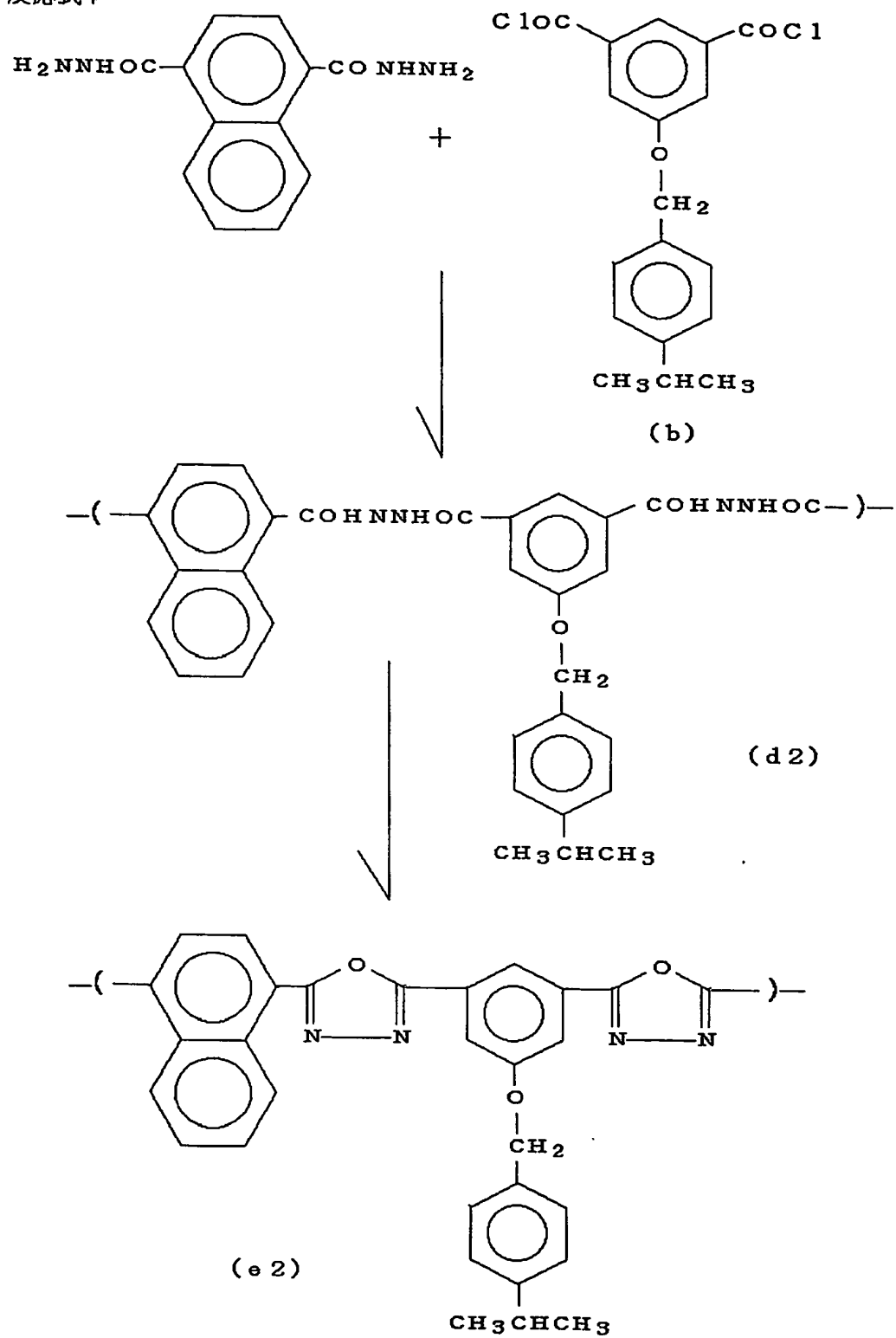
この繰り返し単位 (d 1) で示されるポリマー 1 g とポリリン酸 2.5 g とを混合して 110℃ で 4 時間加熱して脱水反応させた。反応終了後、反応生成液を氷水に投入し、ヌツェで濾過し、得られた固形物を真空乾燥してポリマーを 0.11 g 得た。このポリマーは、図 12 に示される IR スペクトルチャートにより、(e 1) で示される繰り返し単位を有するポリマーであると、同定された。

また、図 1 3 に示される蛍光スペクトルチャートにより、(e 1) で示される繰り返し単位を有するポリマーは、発光性ポリマーであることがわかった。

(実施例 3)

以下の反応式 4 に従って、以下の手順で、(e 2) で示される繰り返し単位を有するポリマーを合成する。

反応式4



N,N-ジメチルアセトアミド（以下、DMACと記す。）40mlとナフタレン-1,4-ジカルボヒドライド2.7gと前記実施例1で合成された酸クロライド(c)3.9gとを加えて得た混合物を氷冷しながら、窒素ガス雰囲気下において、この混合物に、DMAC40mlにヘキサメチルリン酸トリアミド（ $[(CH_3)_2N]_3PO$ ）1.99gを加えた溶液を滴下した。その後、20%水酸化ナトリウム水溶液で中和した後、濾過し、固形分を水洗浄し、さらに、メタノール洗浄した後、乾燥させ、(d2)で示す繰り返し単位を有するポリマーである黄土色の粉末2.68gを得た。

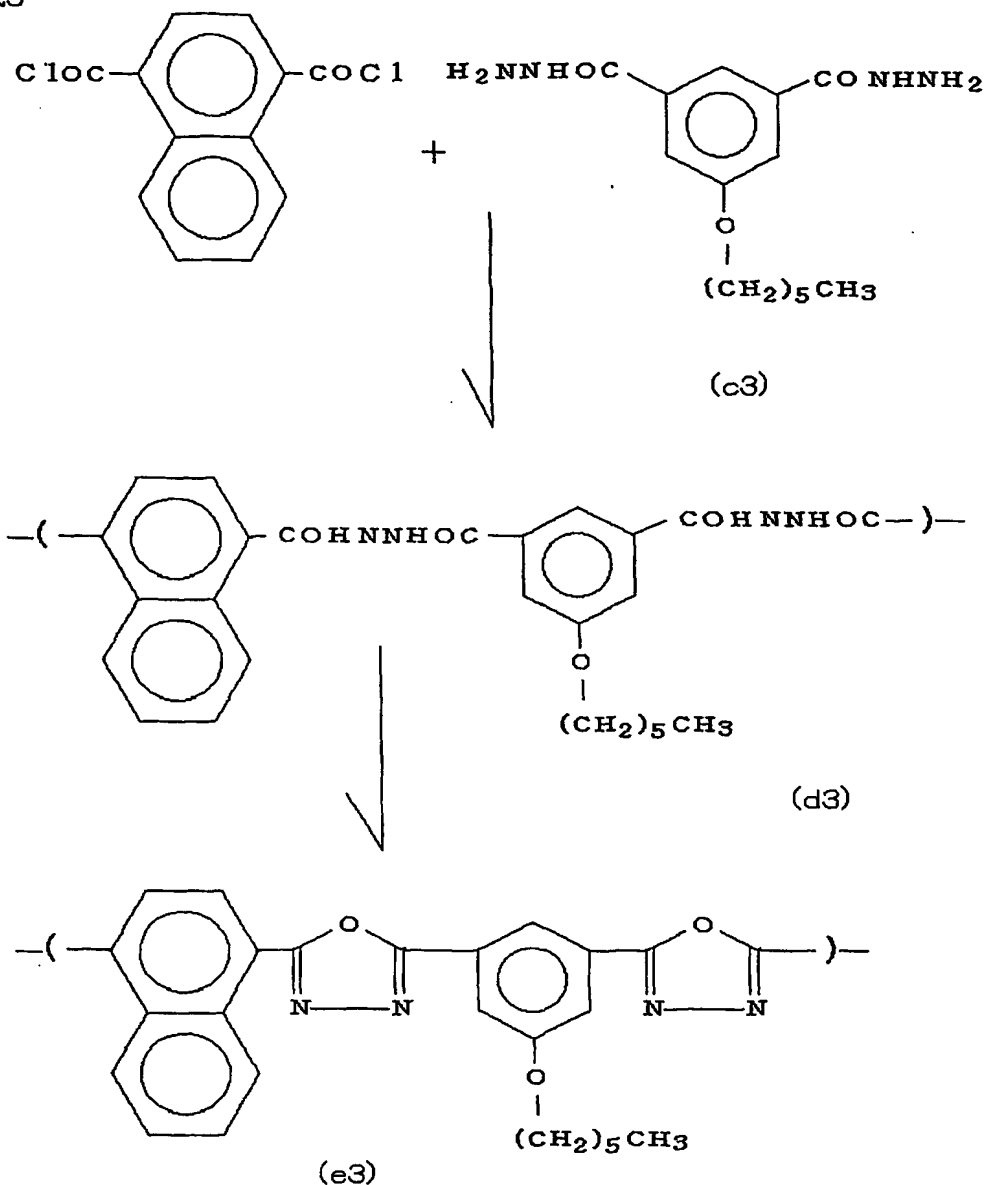
この繰り返し単位(d2)で示されるポリマーを、ポリリン酸の存在下に、60～130℃に加熱して脱水反応させると、容易に(e2)で示される繰り返し単位を有するポリマーを得ることができる。この(e2)で示される繰り返し単位を有するポリマーは、図14に示されるIRスペクトルチャートによって、同定された。

また、図15に示される蛍光スペクトルチャートにより、(e2)で示される繰り返し単位を有するポリマーは、発光性ポリマーであることがわかった。

(実施例4)

以下の反応式5に従って、以下の手順で、(e3)で示す繰り返し単位を有するポリマーを合成した。

反応式5



DMA C 2 0 m l と二塩化 1, 4-ナフタロイル (酸クロライド) 0. 8 6 g とカルボヒドラジン化合物 (c 3) 1 g とヘキサメチルリン酸トリアミド ($[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{PO}$) 0. 6 g とを混合した。その後、20%水酸化ナトリウム水溶液で中和した後、濾過し、固形分を水洗浄し、さらに、メタノール洗浄した後、乾燥させて粉末 0. 5 g を得た。この粉末は、図 1 6 に示す I R チャート及び図 1 7 に

示すNMRチャートから式(d 3)で示される繰り返し単位を有するポリマーであると、同定した。

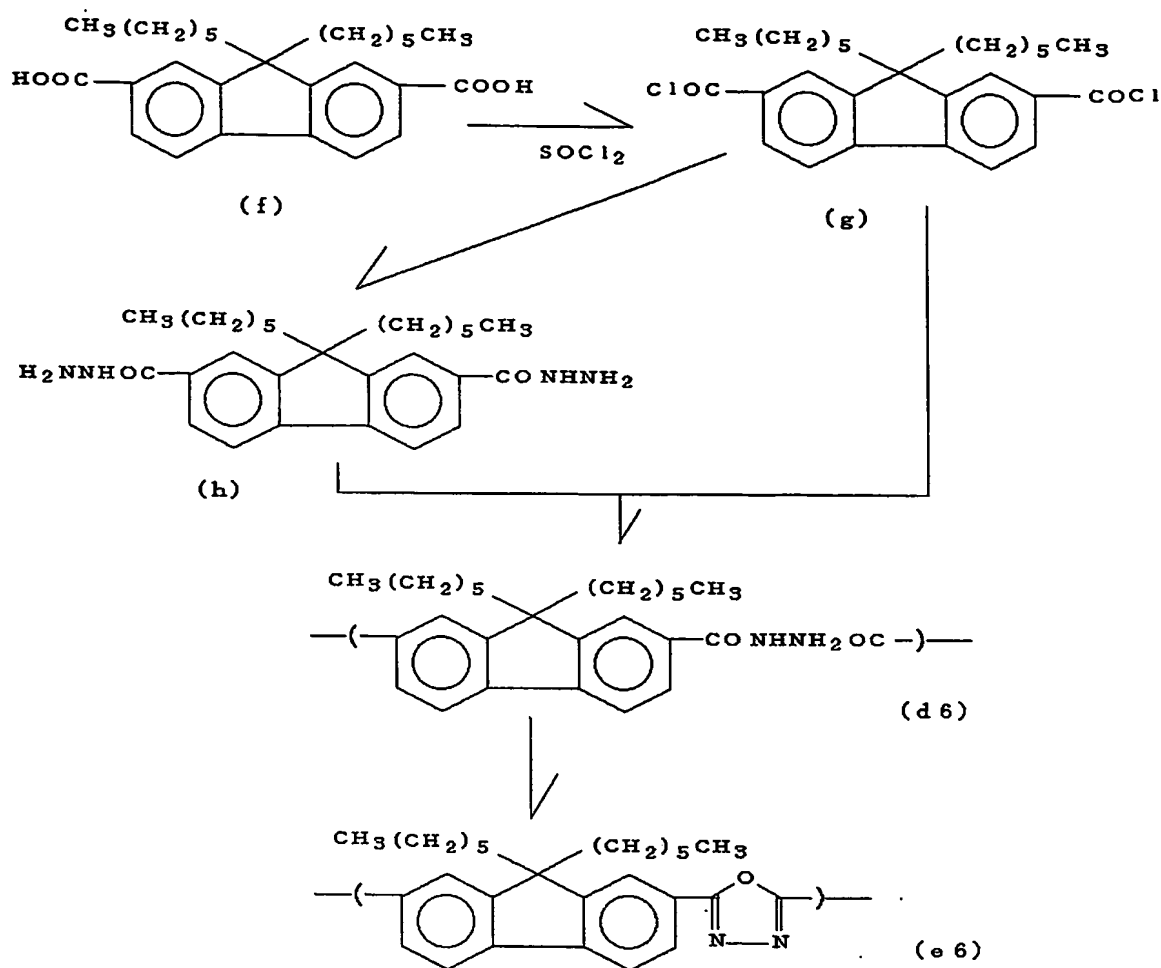
この繰り返し単位(d 3)で示されるポリマー0.4 gを、ポリリン酸20 gの存在下に、110℃に6時間加熱して脱水反応させた。反応終了後、反応生成液を氷水に投入し、ヌツチェで濾過し、得られた固形物を真空乾燥して、ポリマーを0.1 g得た。このポリマーは、図18に示されるIRチャートにより、(e 3)で示される繰り返し単位を有するポリマーであると、同定された。

また、図19に示される蛍光スペクトルチャートにより、(e 3)で示される繰り返し単位を有するポリマーは、発光性ポリマーであることがわかった。

(実施例5)

以下の反応式6に従って、以下の手順で、(e 6)で示される繰り返し単位を有するポリマーを合成した。

反応式6



塩化チオニル 30 ml に 9, 9-ジヘキシル-2, 7-ジヒドロキシカルボニルフルオレン (反応式 6 における化合物 (f)) 2. 25 g を加え、この溶液を攪拌しながら 100℃ で 2 時間還流した。放冷後、濾過し、固形分を乾燥させた。さらに、この固形分を THF 30 ml に溶解させ、80℃ で 50 分間蒸留し、放冷後、濾過し、固形分を乾燥させ、酸クロライド (反応式 6 における化合物 (g)) 2. 0 g を得た。

次に、ピリジン 0. 22 g にヒドラジン 5. 5 g を加えた溶液を氷冷しながら、

さらに、その溶液に、THF 20 ml に前記酸クロライド 0.5 g を加えた溶液を滴下した。その後、75℃で2時間加熱し、放冷後、濾過し、固形分をDMAC 300 ml に溶解させ、さらに、これに硫酸ナトリウム 50 g を加えた。

次に、これを濾過し、90℃で30分間蒸留し、0.35 g のカルボヒドラジン化合物（反応式 6 における化合物（h））を得た。

次に、THF 15 ml にピリジン 0.14 g と前記化合物（h） 0.35 g とを加えた溶液を氷冷しながら、さらに、その溶液に、THF 15 ml に前記酸クロライド（化合物（g）） 0.36 g を加えた溶液を滴下し、80℃で1時間加熱した。氷冷後、濾過し、固形分を乾燥させ、0.84 g の化合物を得た。

この化合物は、図 20 に示される NMR チャート及び図 21 に示される IR チャートにより、式（d 6）で示される繰り返し単位を有するポリマーであると、同定された。

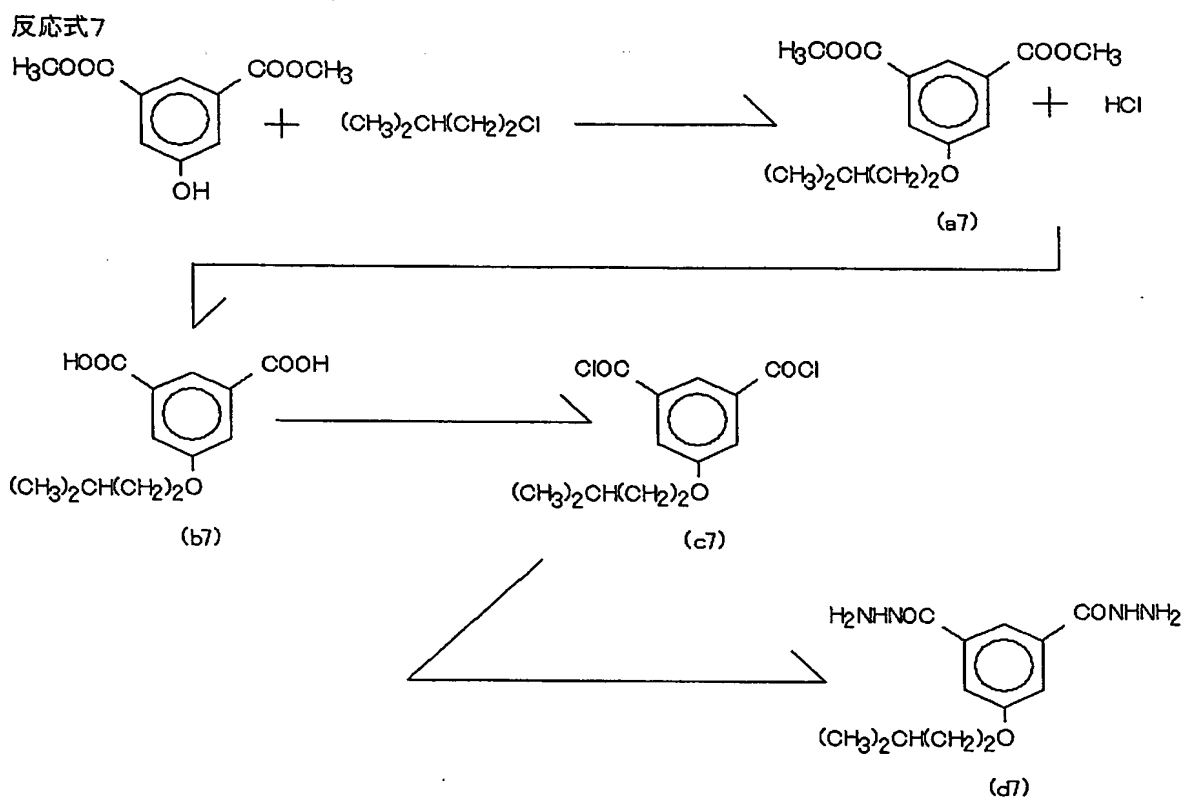
次に、ポリリン酸 22 g に繰り返し単位（d 6）で示されるポリマー 0.21 g を加え、120℃で13.5時間加熱し、氷冷し、濾過した後、15%水酸化ナトリウムを加えて中和し、濾過し、固形分を乾燥させ、ベージュ色の粉末 0.88 g を得た。この粉末は、図 22 に示される IR スペクトルチャートにより、（e 6）で示される繰り返し単位を有するポリマーであると、同定された。

また、図 23 に示される蛍光スペクトルチャートにより、（e 6）で示される繰

り返し単位を有するポリマーは、発光性ポリマーであることがわかった。

(実施例 6)

以下の反応式 7 に従って、以下の手順で、(d 7) で示されるカルボヒドラジン化合物を合成した。



シクロヘキサノン 300 ml に、1-クロロ-3-メチルブタン 50.7 g、5-ヒドロキシイソフタル酸ジメチル 50 g および炭酸カリウム 163.4 g を加え、得られる混合物を攪拌しながら 160～170℃ で 4 時間還流し、その後に放冷し、水 300 ml とジエチルエーテル 200 ml とを加えて油層と水層とに分離して油層を取り出した。

この油層を洗浄するため15%水酸化ナトリウム水溶液250mlを加えて中和し、液液分離して油層を取り出した。この油層を水洗浄後、無水硫酸ナトリウムで乾燥し、油層中の水分を除去してから、濾過した後、溶媒を溜去して、化合物(a7)62.6gを得た。

1,4-ジオキサン100mlに、化合物(a7)60gと50%水酸化カリウム水溶液100mlとを加え、得られた混合物を攪拌しながら105℃で15時間還流した。

反応液を氷冷した後に、この反応液を塩酸でpH4にし、この塩酸酸性反応液を濾過して固形分を取り出した。この固形分を水洗浄した後、アセトンに再溶解させ、ヌッチェで濾過して、ジカルボン酸化合物(b7)19gを得た。

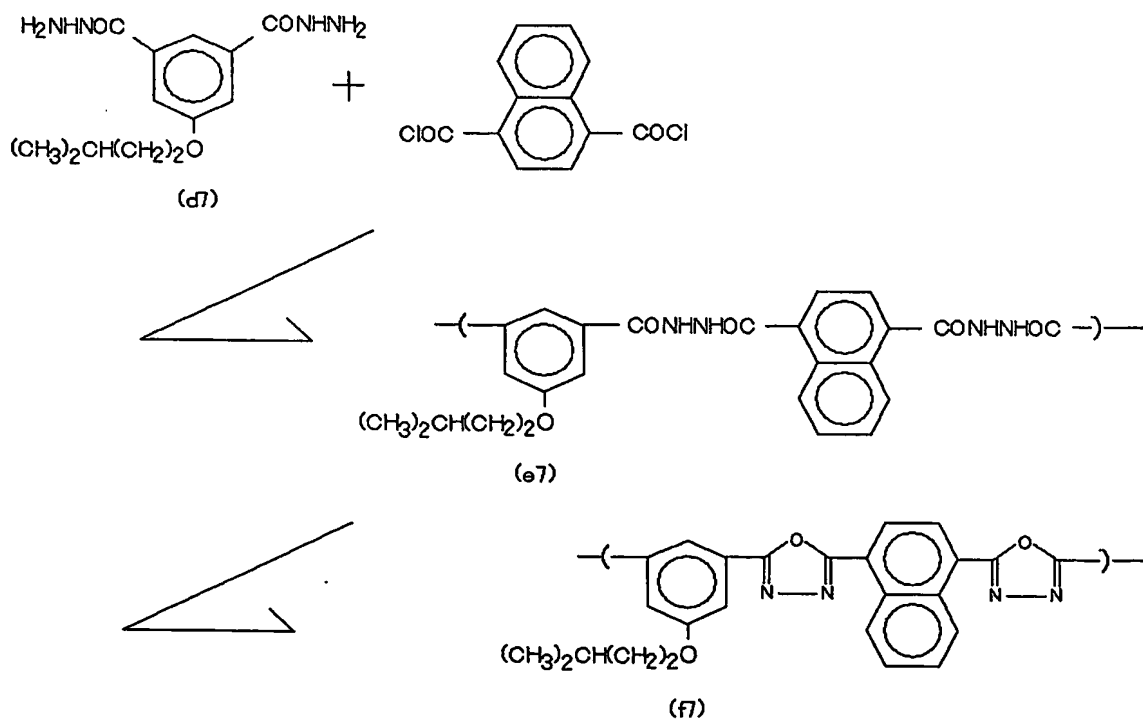
1,4-ジオキサン40mlに、化合物(b7)9.5gと塩化チオニル100mlとを加え、この溶液を攪拌しながら75℃で1.5時間還流した。放冷後、1,4-ジオキサンと塩化チオニルとを減圧蒸留により除去してから、テトラヒドロフラン(以下、THFと記す。)を加え、濾過した後に、エバポレータでTHFを除去し、さらに60℃で1時間真空ポンプで減圧しながら乾燥させ、酸クロライド(c7)を得た。

ピリジン3.1gと無水ヒドラジン31gとTHF20mlと前記酸クロライド(c7)5.72gとを混合し、得られた混合液を室温にしてから、50℃で15

． 5 時間加熱撈拌を行つた。放冷後に、反応生成液を氷水中に投入して固形分を析出させ、濾過し、固形分を水洗浄した後、メタノールに溶解させた。次いで、得られた溶液をガラスフィルターで濾過し、濾液に硫酸ナトリウムを加え、水分を除去した後、溶媒を留去し、乾燥させて、白色固体のカルボヒドラジン化合物（d 7）0.7 g を得た。

以下の反応式 8 に従って、以下の手順で、二塩化 1, 4-ナフタロイルとこれと等モルのカルボヒドラジン化合物（d 7）とを N, N-ジメチルアセトアミド（DMA C）の存在下に 7 0℃で反応させて繰返し単位（e 7）で示されるポリマーを得た。

反応式 8



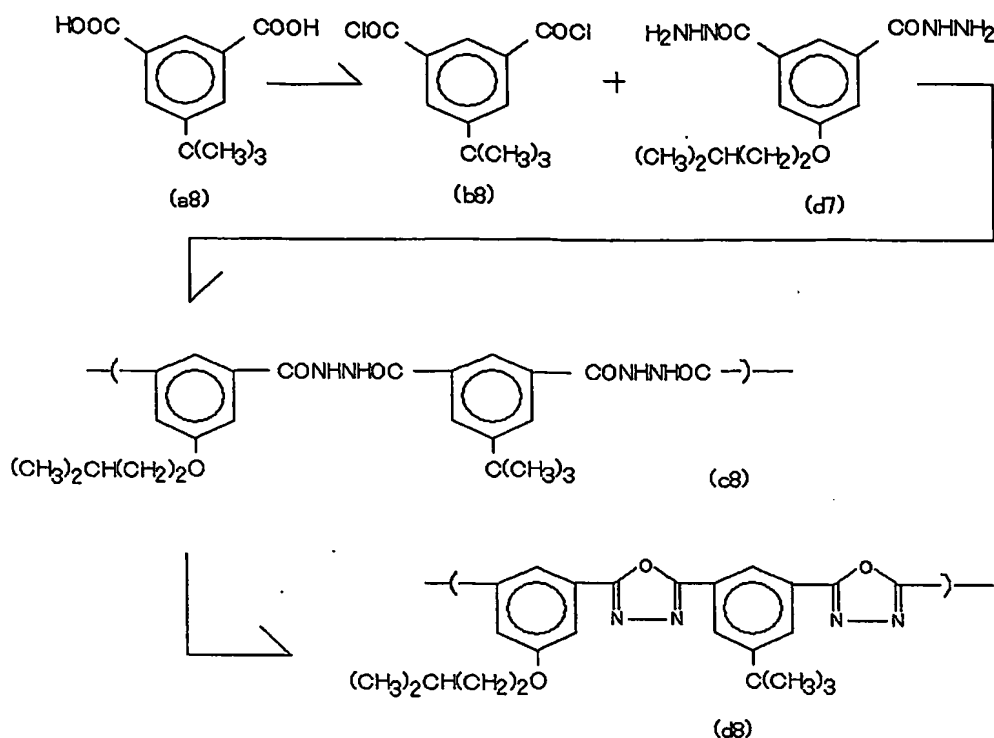
この繰り返し単位 (e 7) で示されるポリマー 0.1 g を、窒素ガス雰囲気下で、圧力を 0.01 Pa にして、300℃ に加熱して、5 分間加熱反応させて、ポリマー 0.01 g を得た。このポリマーは、図 24 に示される IR スペクトルチャートにより、(f 7) で示される繰り返し単位を有するポリマーであると、同定された。

また、図 25 に示される蛍光スペクトルチャートにより、(f 7) で示される繰り返し単位を有するポリマーは、発光性ポリマーであることがわかった。

(実施例 7)

以下の反応式 9 に従って、以下の手順で、(d 8) で示されるポリマーを合成した。

反応式9



1,4-ジオキサン50mlに、5-tert-ブチルイソフタル酸(a8)18.7gと塩化チオニル58mlとを加え、この溶液を攪拌しながら80℃で1.5時間還流した。放冷後、1,4-ジオキサンと塩化チオニルとを減圧蒸留により除去してから、テトラヒドロフラン(以下、THFと記す。)を加え、濾過した後に、エバポレータでTHFを除去し、乾燥させ、酸クロライド(b8)17.8gを得た。

ピリジン20g、酸クロライド(b8)0.37g、実施例6で得られたカルボヒドラジン化合物(d7)0.4g、塩化リチウム0.5mgおよび亜リン酸トリフェニル0.44gを混合し、得られた混合液を室温にしてから、70℃で20時間加熱攪拌を行った。放冷後、溶媒を留去し、乾燥させて、繰り返し単位(c8)で示されるポリマー1.23gを得た。

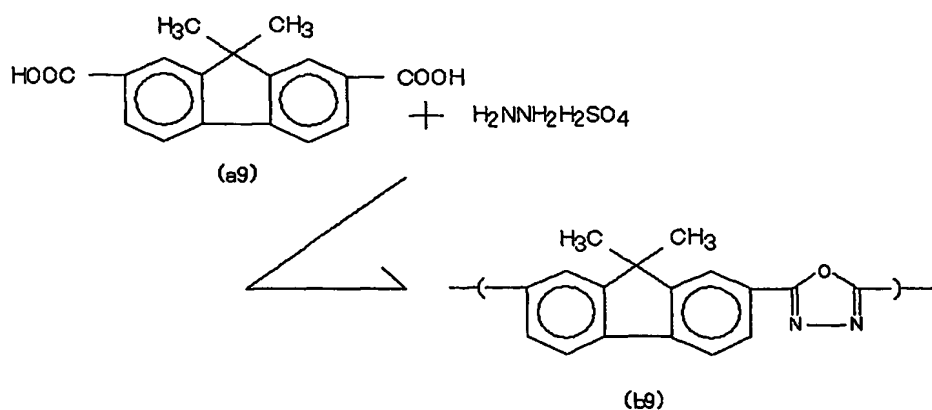
この繰り返し単位 (c 8) で示されるポリマー 1 g を、窒素ガス雰囲気下で、圧力を 0.01 Pa にして、300℃に加熱して、5分間加熱反応させて、ポリマー 0.1 g を得た。このポリマーは、図 26 に示される IR スペクトルチャートにより、(d 8) で示される繰り返し単位を有するポリマーであると、同定された。

また、図 27 に示される蛍光スペクトルチャートにより、式 (d 8) で示される繰り返し単位を有するポリマーは、発光性ポリマーであることがわかった。

(実施例 8)

以下の反応式 10 に従って、以下の手順で、(b 9) で示されるポリマーを合成した。

反応式 10



50 ml 三ツロフラスコに、9, 9'-ジメチル-2, 7-ジヒドロキシカルボニルフルオレン (反応式 13 における化合物 (a 9)) 1.40 g、硫酸ヒドラジドジ

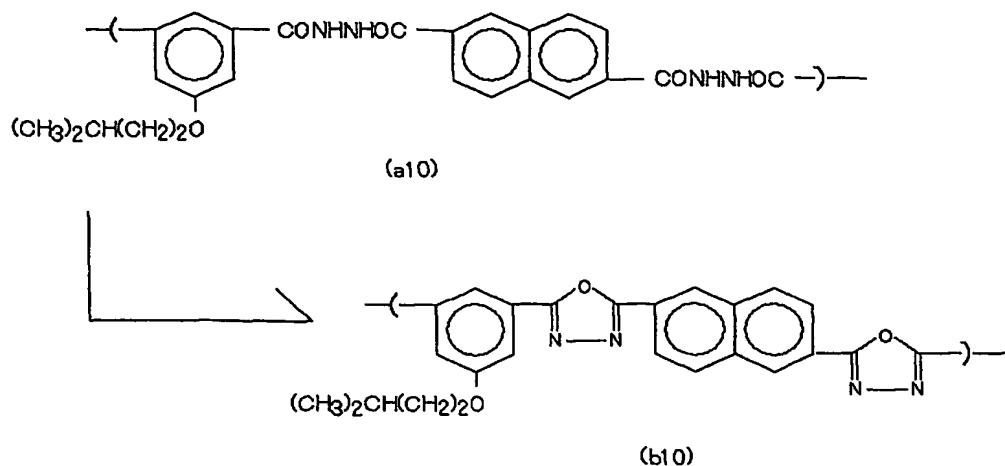
ニウム 0.647 g およびポリリン酸 7.4 g を入れた。この三ツロフラスコ内の溶液を 100℃ に加熱し、3 時間反応させた。反応終了後、三ツロフラスコ内の溶液を氷冷し、10% 水酸化ナトリウム水溶液を加えて中性にした後、遠心分離した。次いで、沈殿物を取り出し、得られた沈殿物を 450 ml の水と混合させた。この混合物を遠心分離し、沈殿物を取り出し、得られた沈殿物を 25 ml のメタノールと混合させた。さらに、この混合物を遠心分離し、得られた沈殿物を乾燥させて、ポリマー 1.10 g を得た。このポリマーは、図 28 に示される IR スペクトルチャートにより、(b 9) で示される繰り返し単位を有するポリマーであると、同定された。

また、図 29 に示される蛍光スペクトルチャートにより、(b 9) で示される繰り返し単位を有するポリマーは、発光性ポリマーであることがわかった。

(実施例 9)

以下の反応式 11 に従って、以下の手順で、(b 10) で示されるポリマーを合成した。

反応式 11



200 ml 三ツロフラスコに、繰返し単位 (a 1 0) で示されるポリマー 0.36 g およびポリリン酸 75 g を入れた。この三ツロフラスコ内の溶液を 100 ~ 110℃ に加熱し、14 時間反応させた。反応終了後、三ツロフラスコ内の溶液を氷冷し、10% 水酸化ナトリウム水溶液を加えて中性にした後、遠心分離した。次いで、沈殿物を取り出し、得られた沈殿物を 450 ml の水と混合させた。この混合物を遠心分離し、沈殿物を取り出した。得られた沈殿物を乾燥させて、ポリマー 0.1 g を得た。このポリマーは、図 30 に示される IR スペクトルチャートにより、(b 1 0) で示される繰返し単位を有するポリマーであると、同定された。

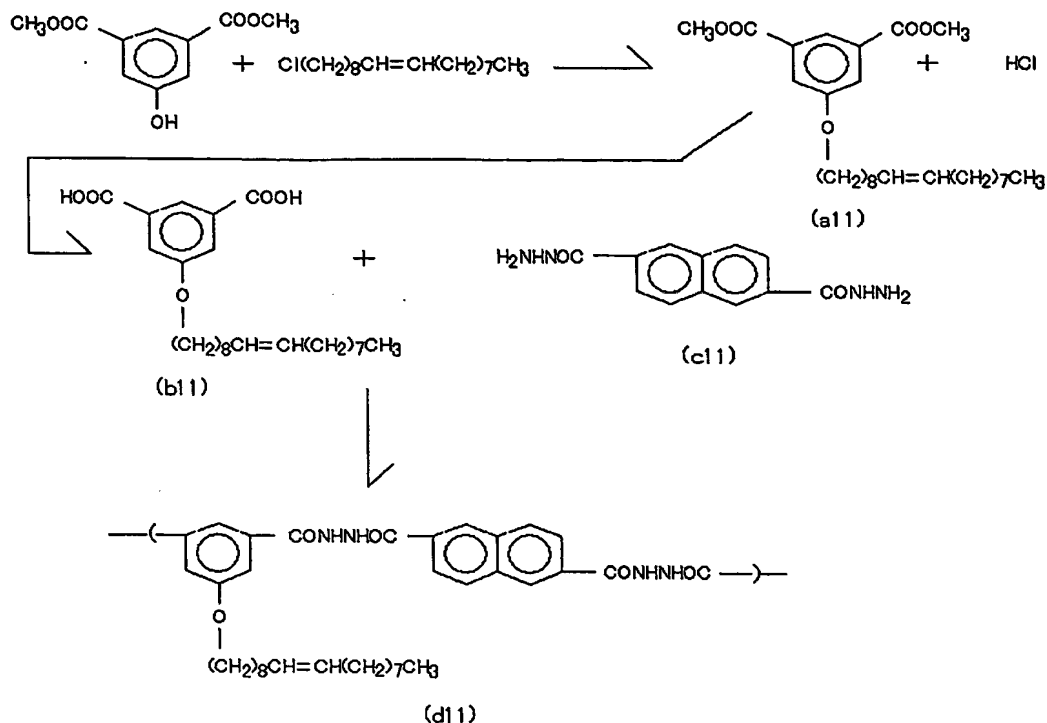
また、図 31 に示される蛍光スペクトルチャートにより、(b 1 0) で示される繰返し単位を有するポリマーは、発光性ポリマーであることがわかった。

(実施例 10)

以下の反応式 12 に従って、以下の手順で、繰返し単位 (d 1 1) で示される

ポリマーを合成した。

反応式12



シクロヘキサノン600mlに、5-ヒドロキシイソフタル酸ジメチル24.26g、オレイルクロリド66.2g及び炭酸カリウム95.6gを加え、得られる混合物を攪拌しながら177℃で24時間還流し、その後に放冷し、水700mlとジエチルエーテル700mlとを加えて油層と水層とに分離して油層を取り出した。

この油層を洗浄するため15%水酸化ナトリウム水溶液500mlを加えて中和し、液液分離して油層を取り出した。この油層を水洗浄後、無水硫酸ナトリウムで乾燥し、濾過した。

次に、濾過液を 85℃で 20 分間蒸留し、放冷後、濃縮、乾固し、化合物 (a 1 1) を得た。

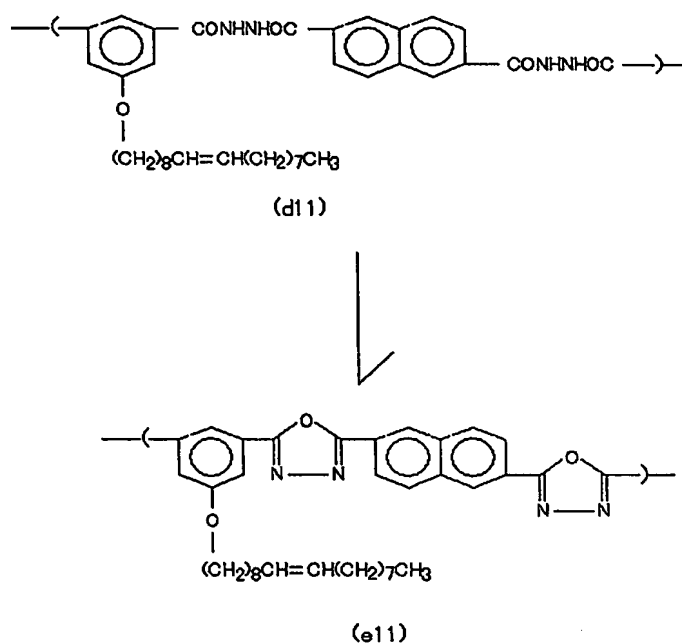
1, 4-ジオキサン 70 ml に、化合物 (a 1 1) 40.6 g と 25 重量%水酸化カリウム水溶液 70 ml とを加え、得られた混合物を攪拌しながら 110℃で 21 時間還流した。

反応液を氷冷した後に、この反応液を塩酸で pH 2 にし、この塩酸酸性反応液を濾過して固形分を取り出した。この固形分を水洗浄し、さらに、メタノール洗浄した後、乾燥し、固形物を得た。その後、固形物をアセトン 130 ml およびメタノール 25 ml から成る混合液に溶解させ、加熱、放冷し、再結晶した。この再結晶物を乾燥し、ジカルボン酸化合物 (b 1 1) 3.3 g を得た。

次に、300 ml 三ツロフラスコに、ジカルボン酸化合物 (b 1 1) 3.2 g、カルボヒドラジン化合物 (c 1 1) 1.81 g、塩化リチウム 2.54 g、ピリジン 18.3 ml、亜リン酸ジフェニル 5.2 g および N-メチル-2-ピロリジノン 27.9 ml を入れた。この 300 ml 三ツロフラスコ内の溶液を 120℃に加熱し、攪拌しながら、65 時間反応させた。反応終了後、三ツロフラスコを氷冷し、三ツロフラスコ内の溶液を攪拌しながら、メタノール 800 ml 中に添加した。その後、得られた溶液を濾過して、固形物を得た。この固形物をメタノール、ジエチルエーテルを用いて、この順に洗浄した後、乾燥させ、繰り返し単位 (d 1 1) で示されるポリマー 3.9 g を得た。

以下の反応式 13 に従って、以下の手順で、繰り返し単位 (d 1 1) で示されるポリマーをポリリン酸中で 110℃ で反応させて繰り返し単位 (e 1 1) で示されるポリマーを得た。

反応式13



すなわち、繰り返し単位 (d 1 1) で示されるポリマー 0.7 g を、30 g のポリリン酸中で 110℃ で 18 時間加熱して脱水反応させた。反応終了後、反応生成液を氷水に投入し、ヌツチェで濾過し、得られた固形物を真空乾燥して、ポリマーを 0.56 g 得た。このポリマーは、図 32 に示される IR スペクトルチャートにより、(e 1 1) で示される繰り返し単位を有するポリマーであると、同定された。

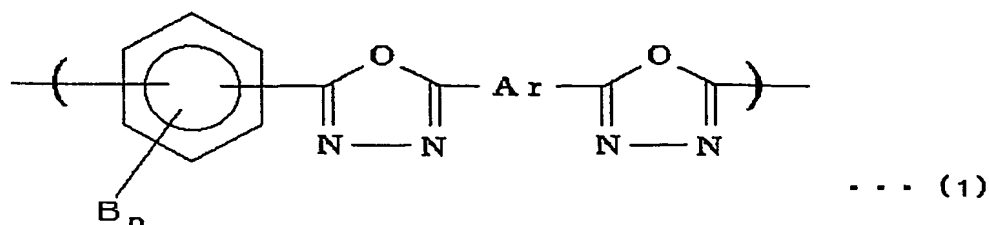
また、図 3 3 に示される蛍光スペクトルチャートにより、(e 1 1) で示される繰り返し単位を有するポリマーは、発光性ポリマーであることがわかった。

産業上の利用分野

この発明によると、フィルム又はシートに容易に成形することができ、発光素子に容易に組み込むことができる発光性ポリマー及びそのような発光性ポリマーを用いて容易に製造することができる発光素子を提供することができる。

請求の範囲

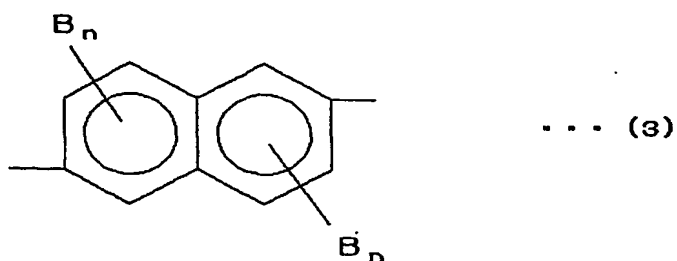
1. 式(1)で示される繰り返し単位を有することを特徴とする発光性ポリマー。



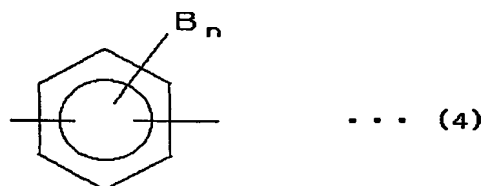
(但し、式(1)において、Arは、式(2)～式(5)で示される基である。Bは、 $-Y-Ar^1$ 、 $-Y-R$ 又は水素原子を示す。また、Yは単結合又は $-O-$ を示す。 Ar^1 は、式(6)で示される基である。Rはアルキル基又はアルケニル基である。n個のBは同一であっても相違していてもよい。式(2)～式(5)で示される基におけるBが水素原子のときには式(1)における複数のBの少なくとも1つのBは $-Y-Ar^1$ 又は $-Y-R$ であり、式(1)におけるベンゼン核に結合するBが水素原子であるときには式(2)～式(5)で示される基における複数のBの少なくとも1つのBは $-Y-Ar^1$ 又は $-Y-R$ である。nは1～4の整数を示す。)



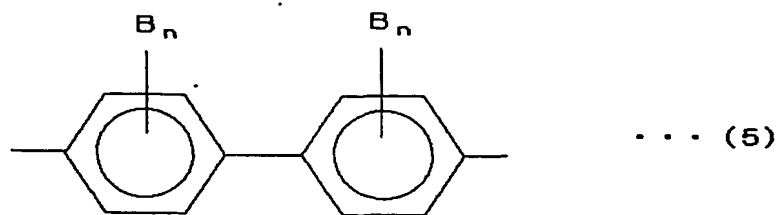
(但し、式(2)において、Bは式(1)におけるのと同様の意味を示す。nは1～4の整数を示す。複数のBは同一であっても相違していてもよい。)



(但し、式 (3) において、B は式 (1) におけるのと同様の意味を示す。n は 1 ～ 3 の整数を示す。一個のベンゼン核に結合する複数の B は同一であっても相違していてもよい。一方のベンゼン核に結合する B と他方のベンゼン核に結合する B とは同一であっても相違していてもよい。)

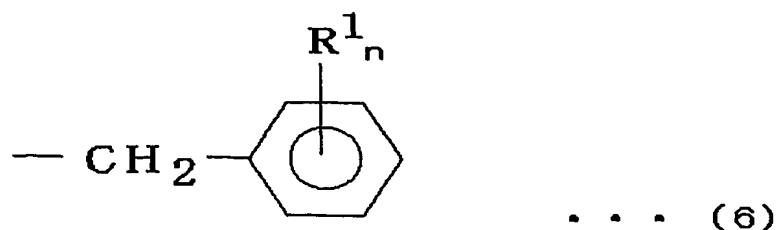


(但し、式 (4) において、B は式 (1) におけるのと同様の意味を示す。n は 1 ～ 4 の整数を示す。ベンゼン核に結合する複数の B は同一であっても相違していてもよい。)



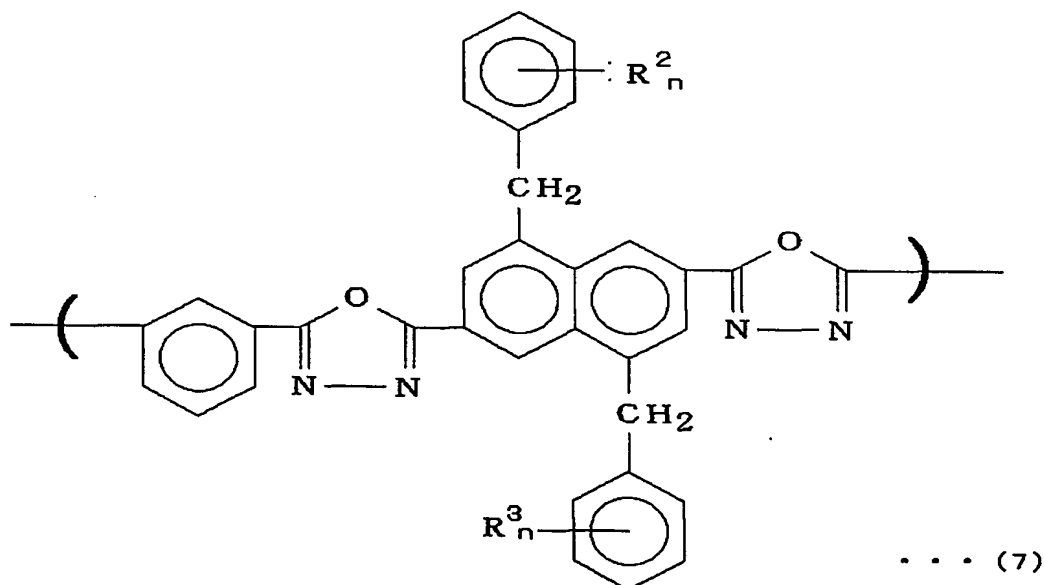
(但し、式 (5) において、B は式 (1) におけるのと同様の意味を示す。n は 1 ～ 4 の整数を示す。一個のベンゼン核に結合する複数の B は同一であっても相

違っているとしてもよい。一方のベンゼン核に結合するBと他方のベンゼン核に結合するBとは同一であっても相違しているとしてもよい。)



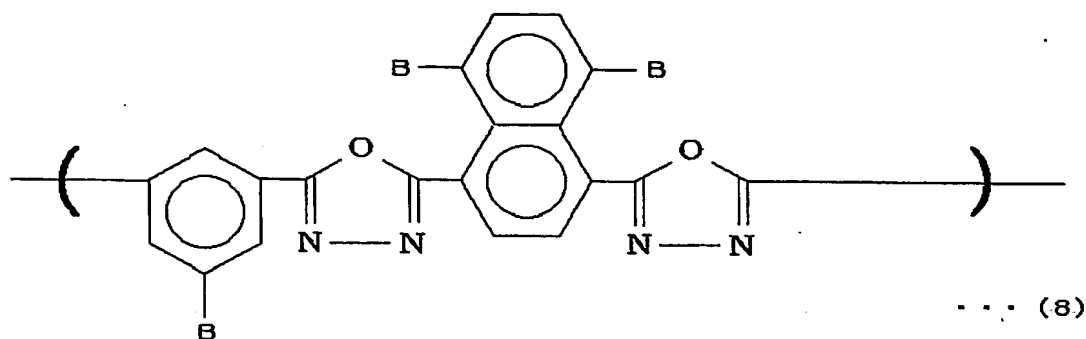
(但し、式(6)において、 R^1 は水素原子又はアルキル基である。 n は1～5の整数を示す。)

2. 式(7)で示される繰り返し単位を有することを特徴とする発光性ポリマー。



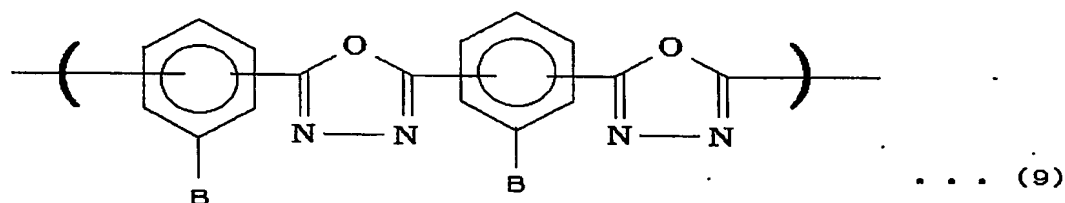
(但し、式(7)において、 R^2 及び R^3 はアルキル基である。 n は1～5の整数を示す。一つのベンゼン核に結合する R^2 又は R^3 は同一であっても相違しているとしてもよい。一方のベンゼン核に結合する R^2 又は R^3 は、他方のベンゼン核に結合する R^2 又は R^3 と同一であっても相違しているとしてもよい。)

3. 式(8)で示される繰り返し単位を有することを特徴とする発光性ポリマー。



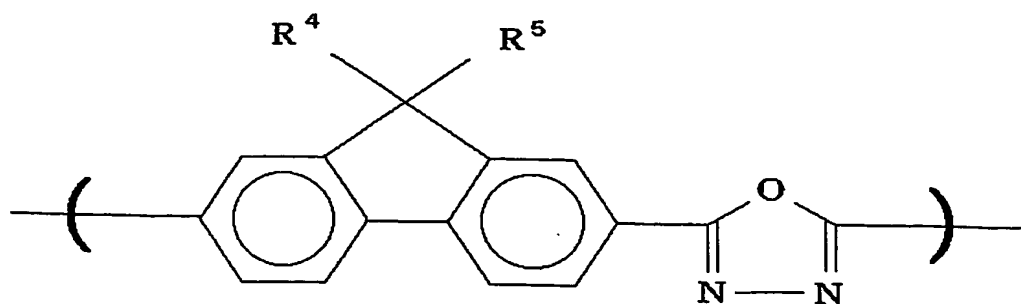
(但し、式(8)において、Bは前記式(1)におけるBと同様であり、式(8)における3個のBの少なくとも1つが、 $-Y-Ar^1$ 、又は $-Y-R$ である。この Ar^1 及びRは式(1)におけるのと同様である。)

4. 式(9)で示される繰り返し単位を有することを特徴とする発光性ポリマー。



(但し、式(9)において、Bは式(1)におけるのと同様であり、2個のBの少なくとも1つのBは、 $-Y-Ar^1$ 、又は $-Y-R$ である。)

5. 式(10)で示される繰り返し単位を有することを特徴とする発光性ポリマー。



... (10)

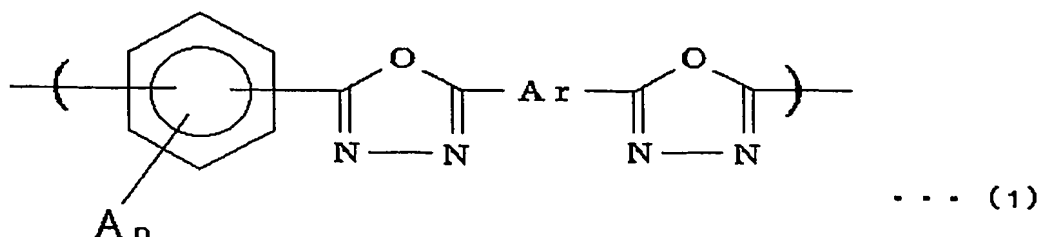
(但し、式(10)において、R⁴及びR⁵は、アルキル基を示し、互いに同一であっても相違していてもよい。)

6. 前記請求項1～5に記載の発光性ポリマーのフィルムを一对の電極間に備えて成ることを特徴とする発光素子。

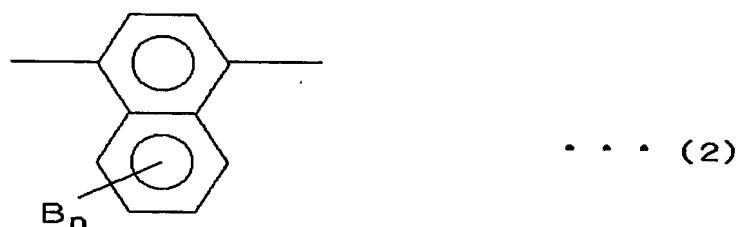
補正書の請求の範囲

[2004年2月24日 (24. 02. 04) 国際事務局受理：出願当初の請求の範囲
1, 3, 4及び6は補正された；出願当初の請求の範囲5は取り下げられた；
他の請求の範囲は変更なし。(4頁)]

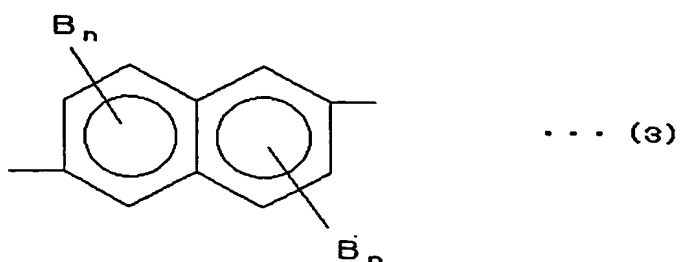
1. 式(1)で示される繰り返し単位を有することを特徴とする発光性ポリマー。



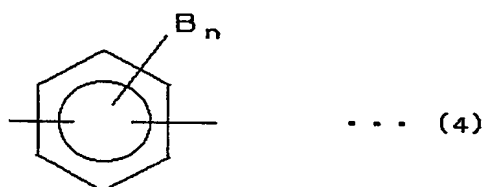
(但し、式(1)において、Arは、式(2)～式(5)で示される基である。
Aは、 $-O-Ar^1$ 、又は $-O-R$ を示す。Ar¹は、式(6)で示される基である。Rはアルキル基又はアルケニル基である。n個のAは同一であっても相違していてもよい。nは1～4の整数を示す。)



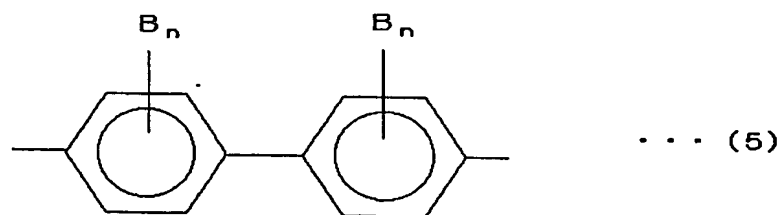
(但し、式(2)において、Bは、 $-Y-Ar^1$ 、 $-Y-R$ 又は水素原子を示す。また、Yは単結合又は $-O-$ を示す。Ar¹及びRは式(1)におけるのと同様の意味を示す。nは1～4の整数を示す。複数のBは同一であっても相違していてもよい。)



(但し、式(3)において、Bは式(2)におけるのと同様の意味を示す。nは1～3の整数を示す。一個のベンゼン核に結合する複数のBは同一であっても相違していてもよい。一方のベンゼン核に結合するBと他方のベンゼン核に結合するBとは同一であっても相違していてもよい。)

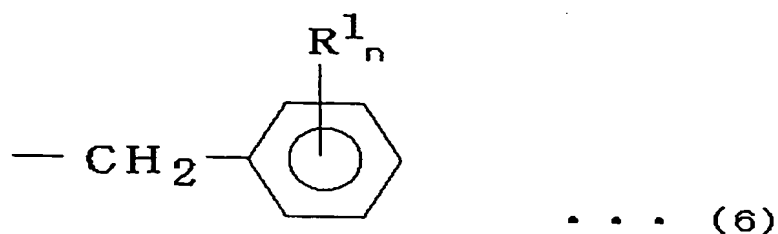


(但し、式(4)において、Bは式(2)におけるのと同様の意味を示す。nは1～4の整数を示す。ベンゼン核に結合する複数のBは同一であっても相違していてもよい。)



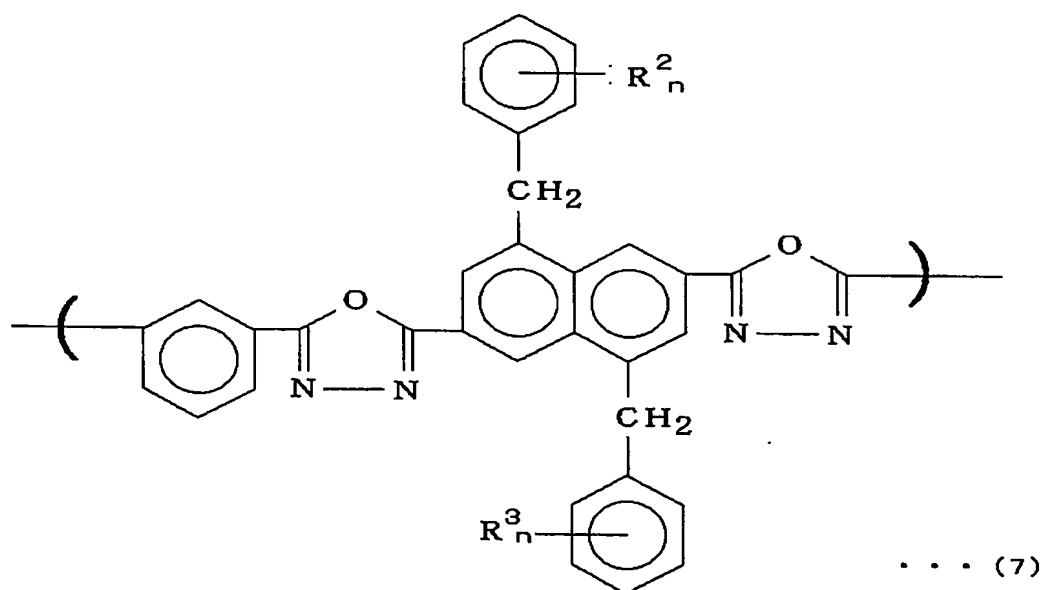
(但し、式(5)において、Bは式(2)におけるのと同様の意味を示す。nは1～4の整数を示す。一個のベンゼン核に結合する複数のBは同一であっても相

違っているとしてもよい。一方のベンゼン核に結合するBと他方のベンゼン核に結合するBとは同一であっても相違しているとしてもよい。)



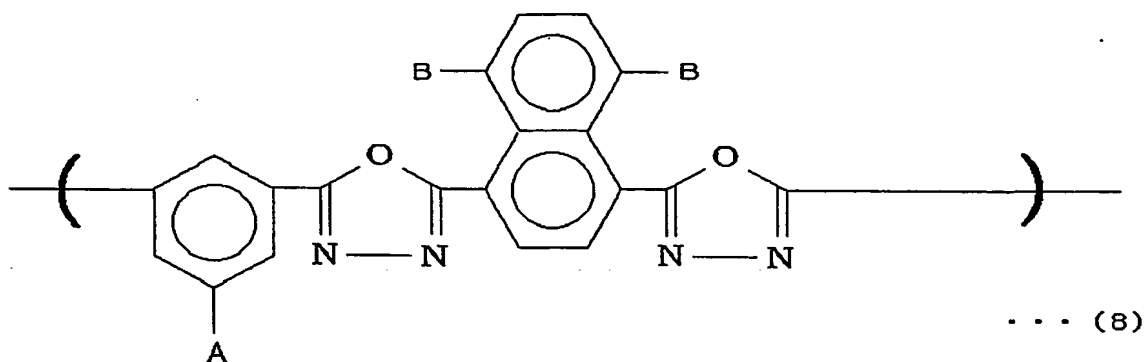
(但し、式(6)において、 R^1 は水素原子又はアルキル基である。 n は1～5の整数を示す。)

2. 式(7)で示される繰り返し単位を有することを特徴とする発光性ポリマー。



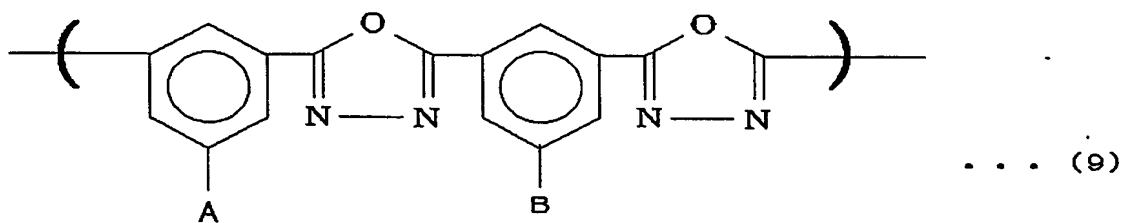
(但し、式(7)において、 R^2 及び R^3 はアルキル基である。 n は1～5の整数を示す。一つのベンゼン核に結合する R^2 又は R^3 は同一であっても相違しているとしてもよい。一方のベンゼン核に結合する R^2 又は R^3 は、他方のベンゼン核に結合する R^2 又は R^3 と同一であっても相違しているとしてもよい。)

3. 式(8)で示される繰り返し単位を有することを特徴とする発光性ポリマー。



(但し、式(8)において、Aは前記式(1)におけるAと同様であり、Bは前記式(2)におけるのと同様の意味を示す。)

4. 式(9)で示される繰り返し単位を有することを特徴とする発光性ポリマー。



(但し、式(9)において、Aは式(1)におけるのと同様であり、Bは式(2)におけるのと同様である。)

5. (削除)

6. 前記請求項1～4に記載の発光性ポリマーのフィルムを一对の電極間に備えて成ることを特徴とする発光素子。

条約第19条(1)に基づく説明書

条約19条に基づく説明書

1. 請求の範囲第1項は、式(1)における置換基Aがエーテル結合によりベンゼン環に結合することを明らかにした。

式(1)におけるベンゼン環に結合する置換基Aに含まれる Ar^1 が「式(1)におけると同様の意味」ではないことを明らかにした。

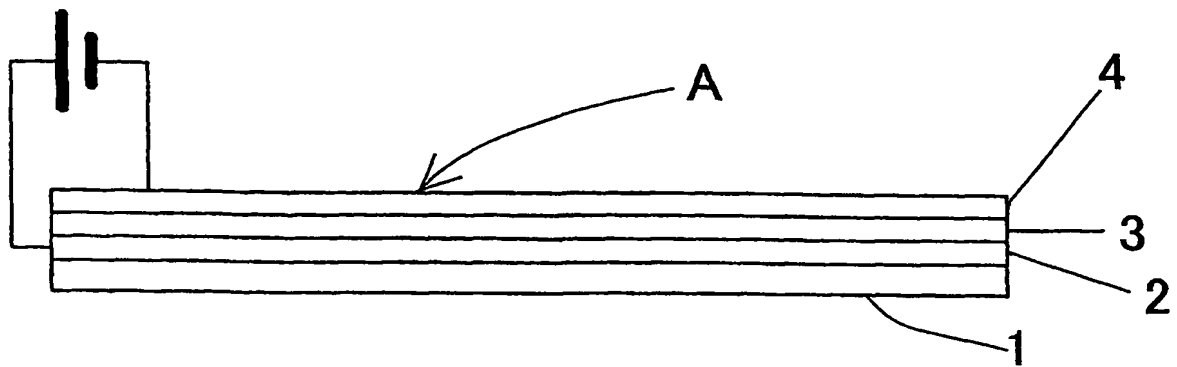
2. 請求の範囲第3項は、式(8)における置換基Aがエーテル結合によりベンゼン環に結合することを明らかにした。

3. 請求の範囲第4項は、式(9)における置換基Aがエーテル結合によりベンゼン環に結合することを明らかにした。

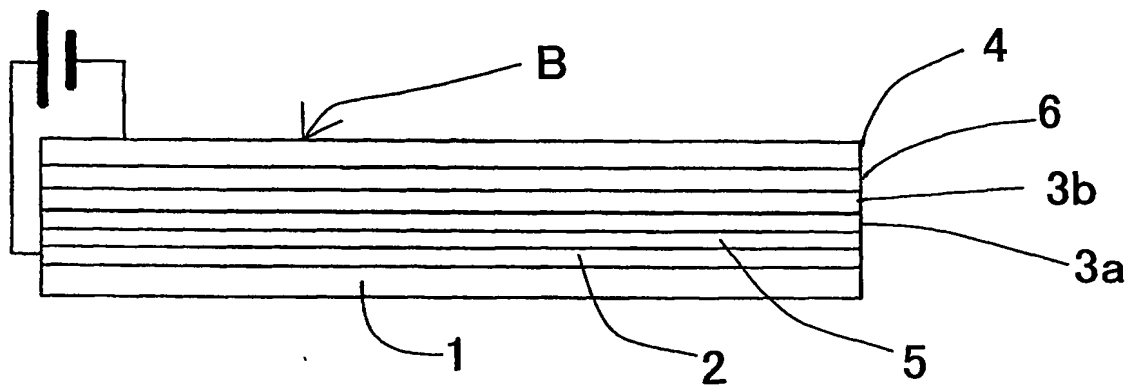
4. 請求の範囲第5項を削除した。

5. 請求の範囲第6項は、第5項を削除したことに伴い、第1項から第4項に従属することを明らかにした。

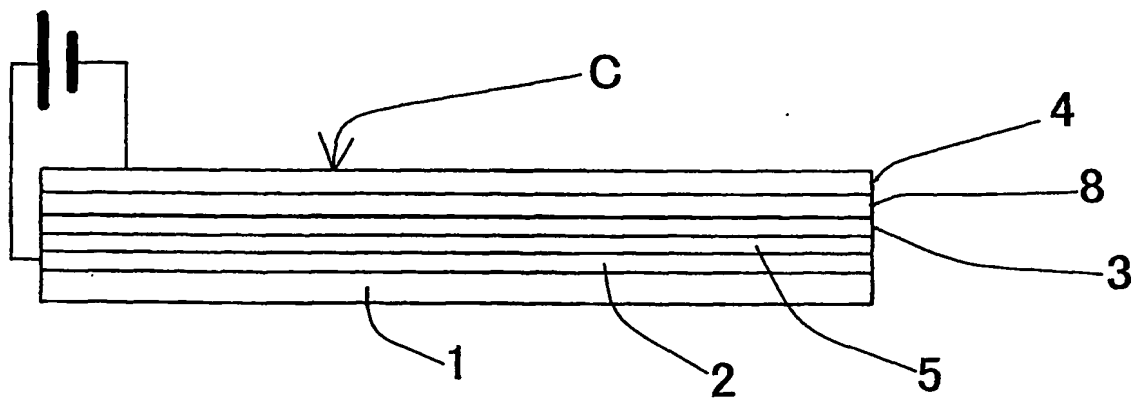
【図 1】



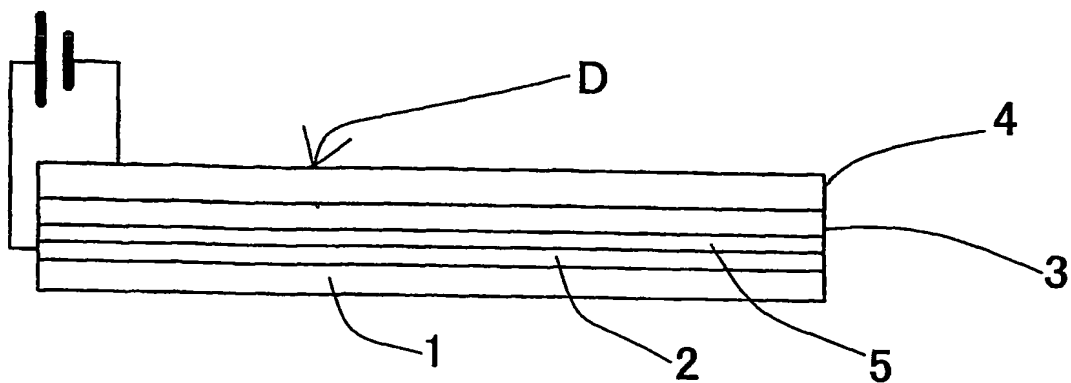
【図 2】



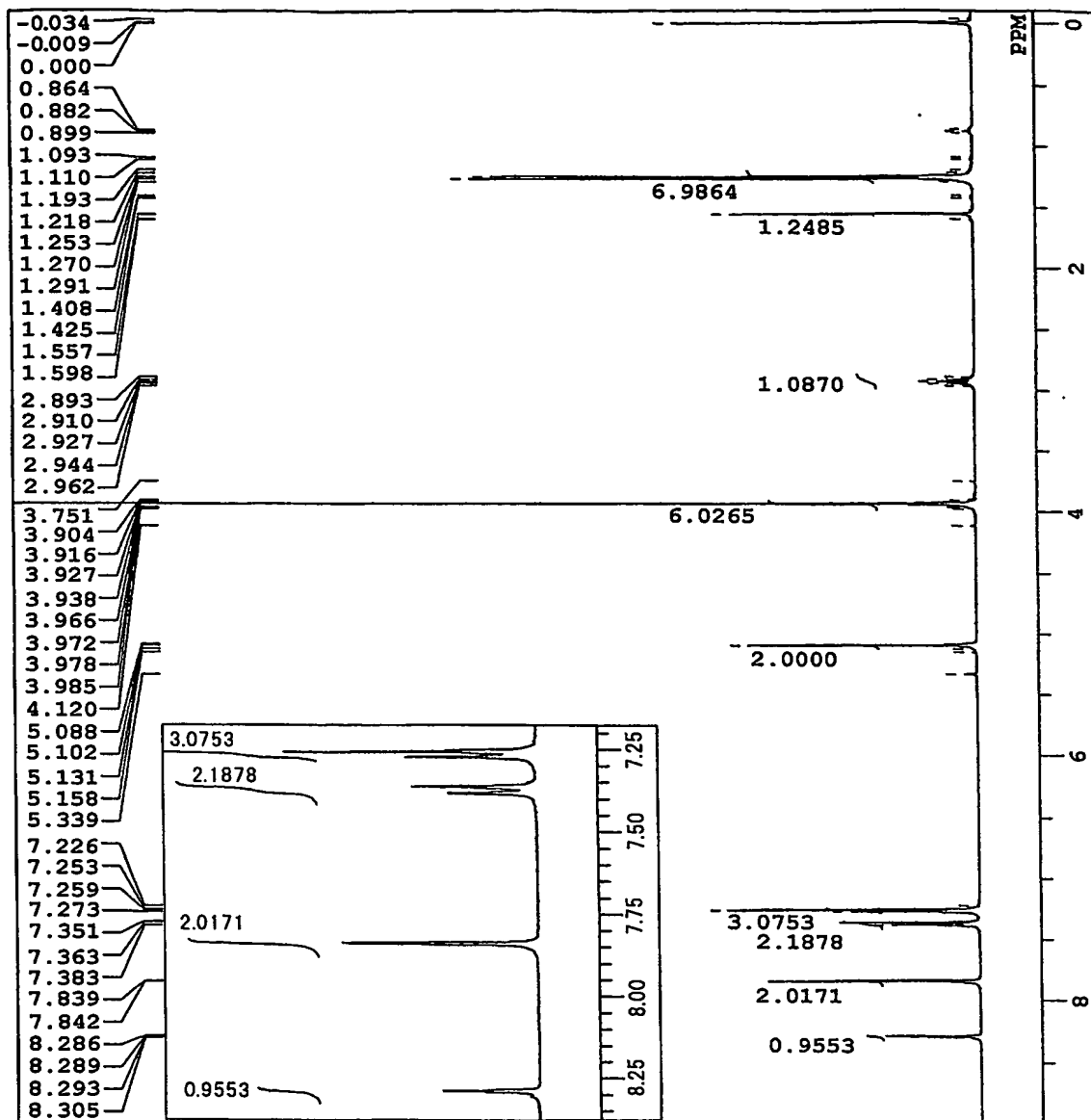
【図 3】



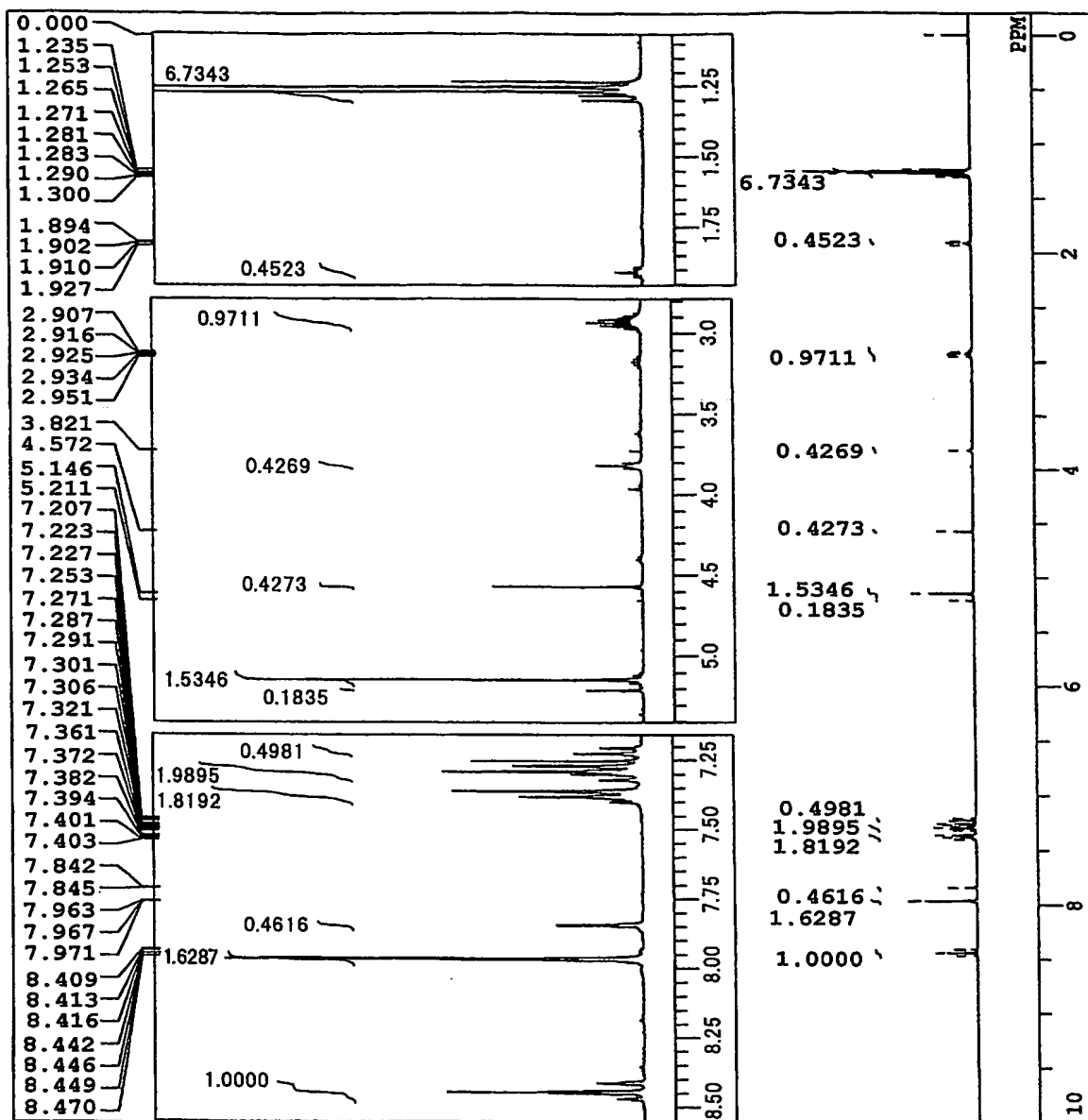
【図 4】



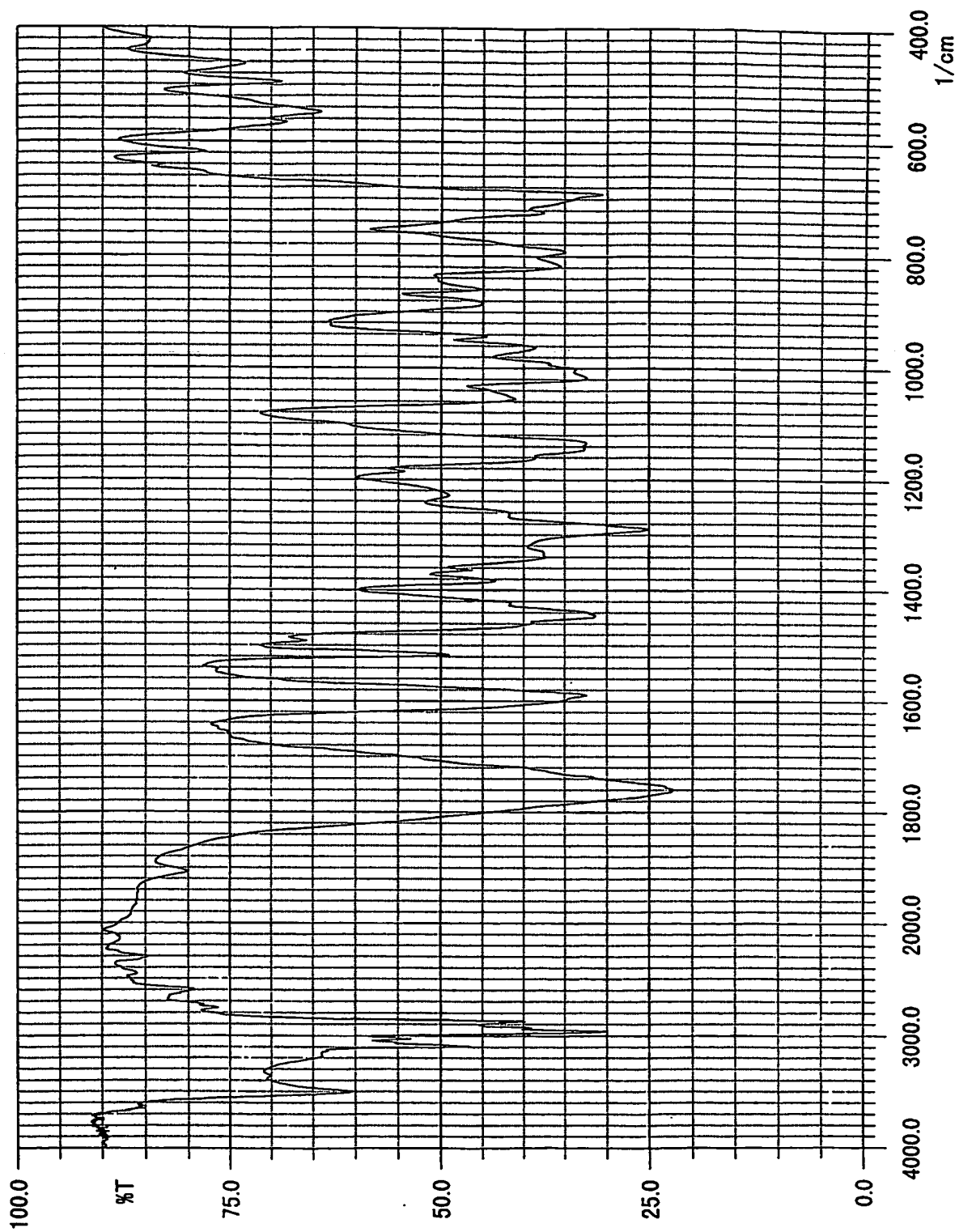
【図 5】



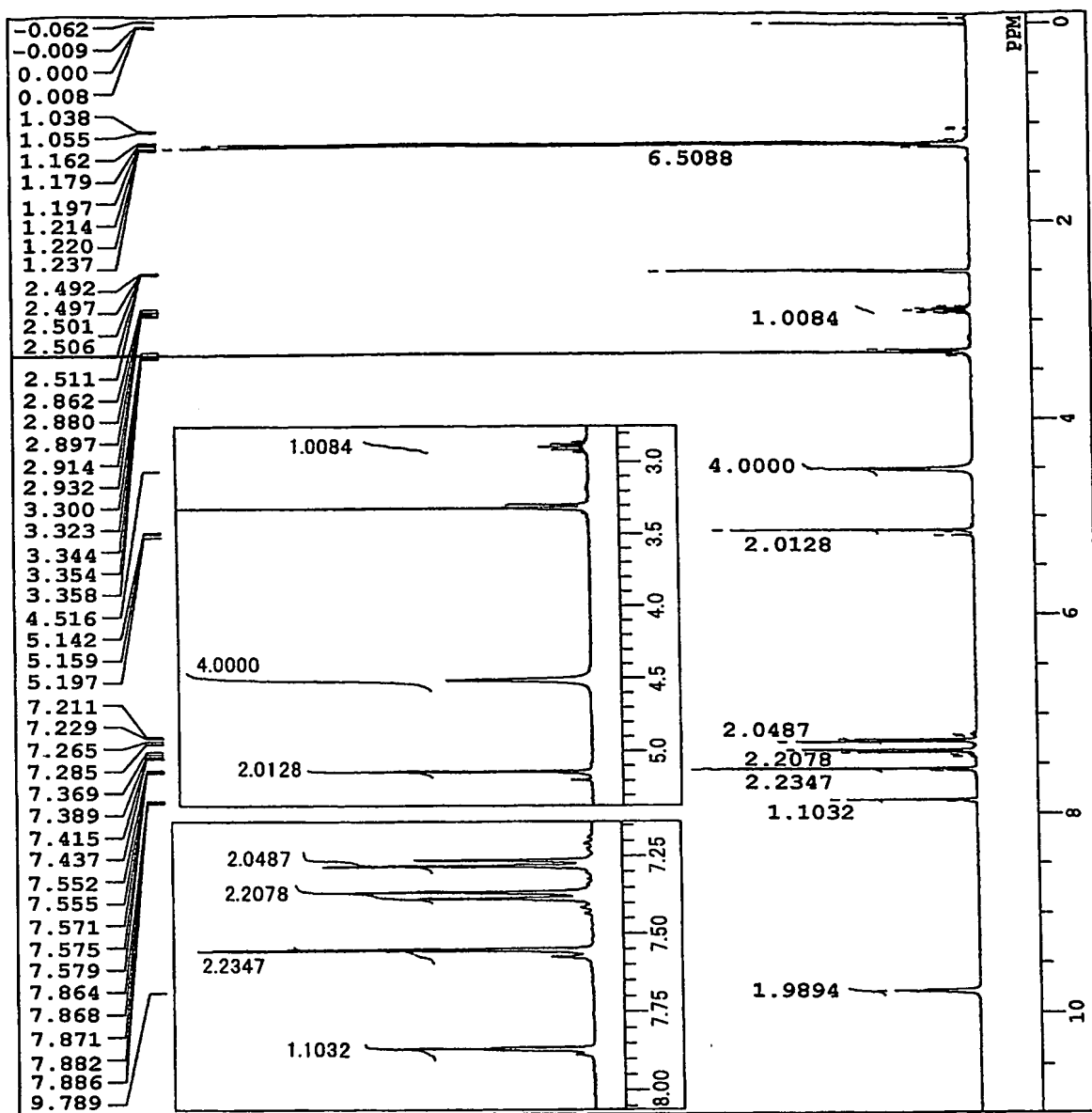
【図6】



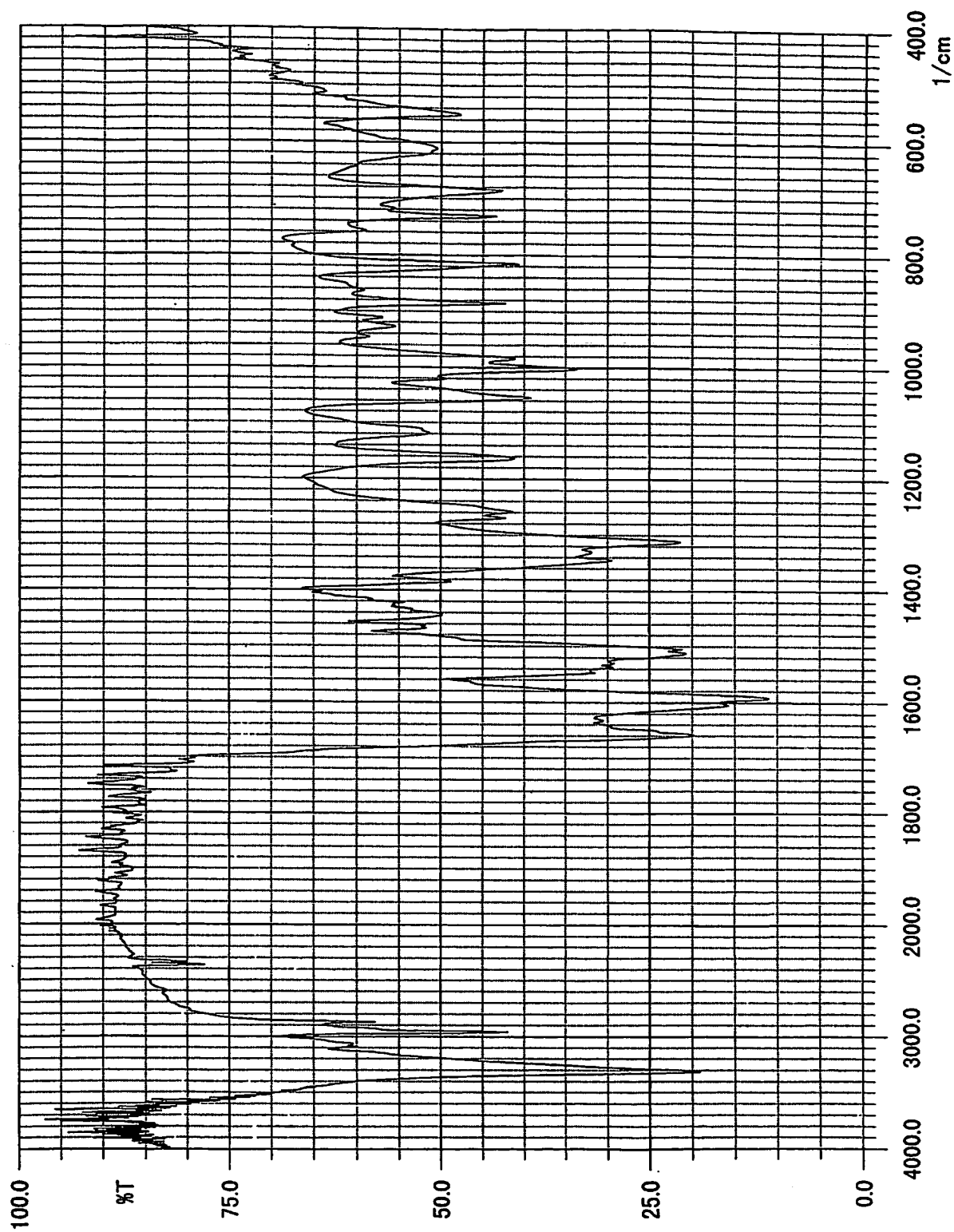
【図 7】



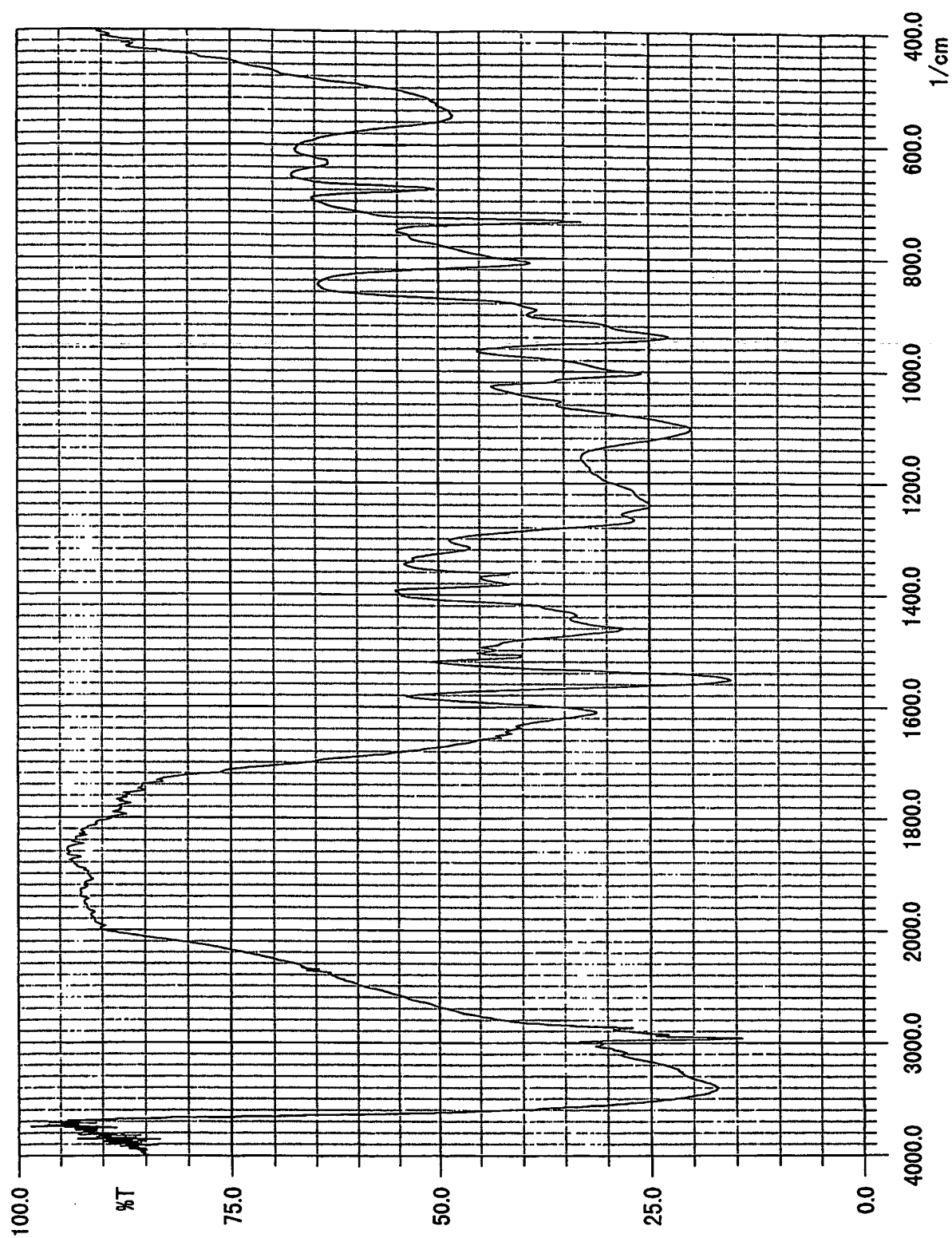
【図 8】



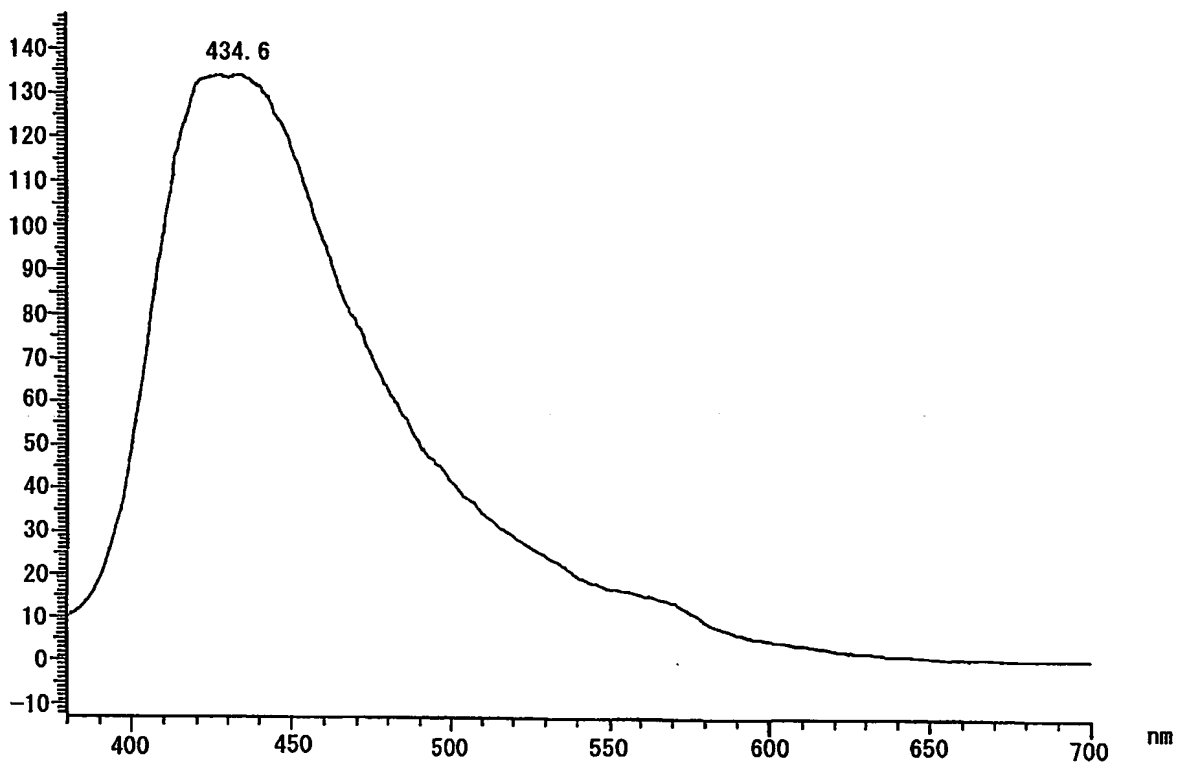
【図 9】



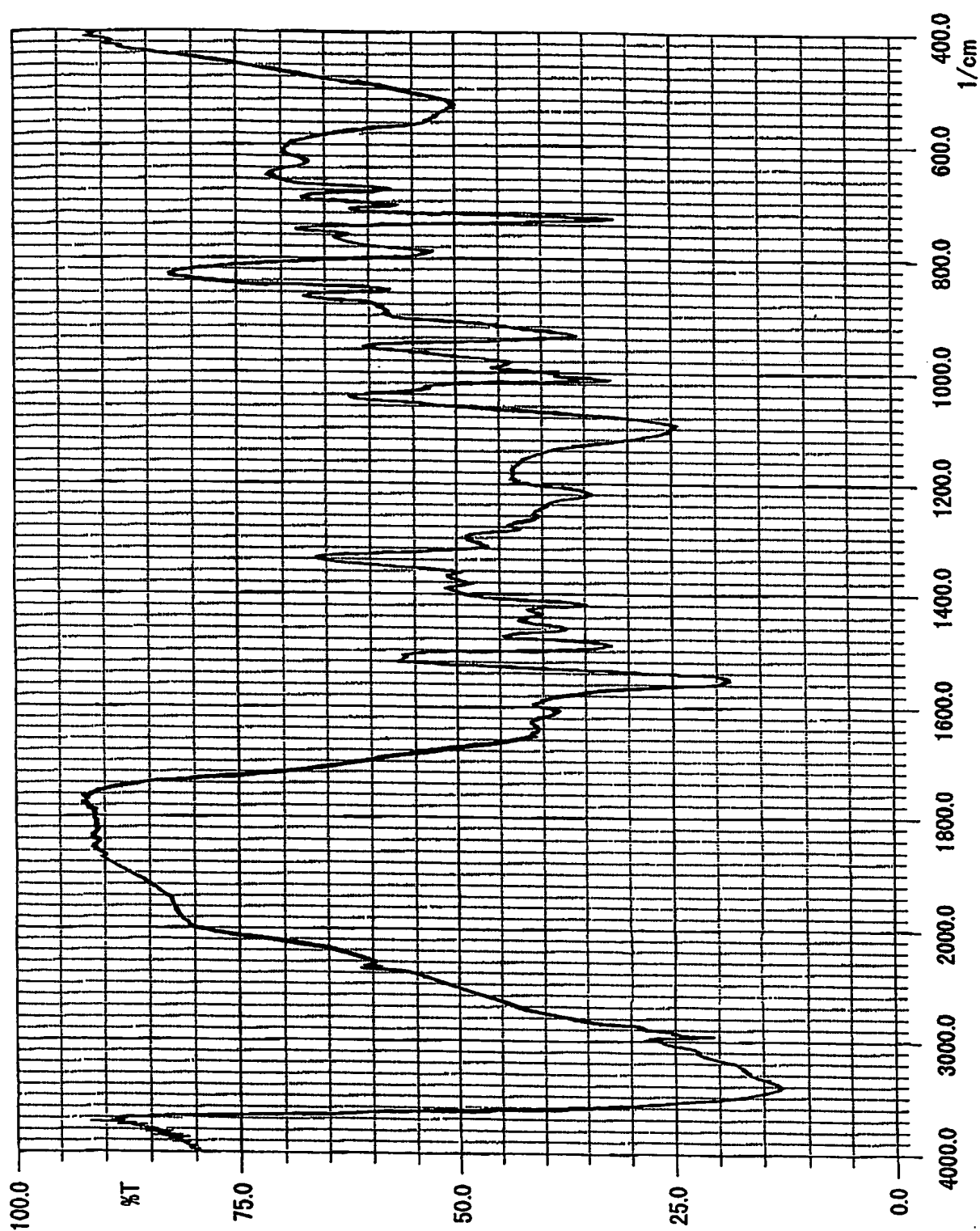
【図10】



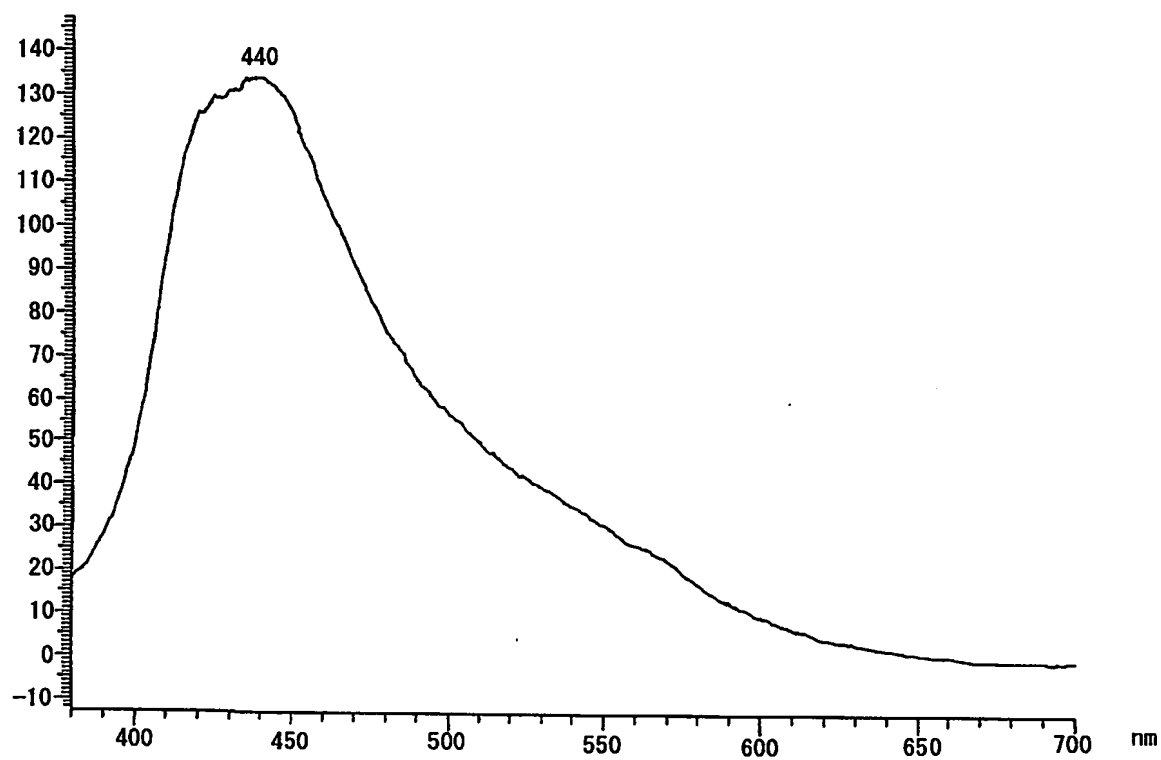
【図 1 1】



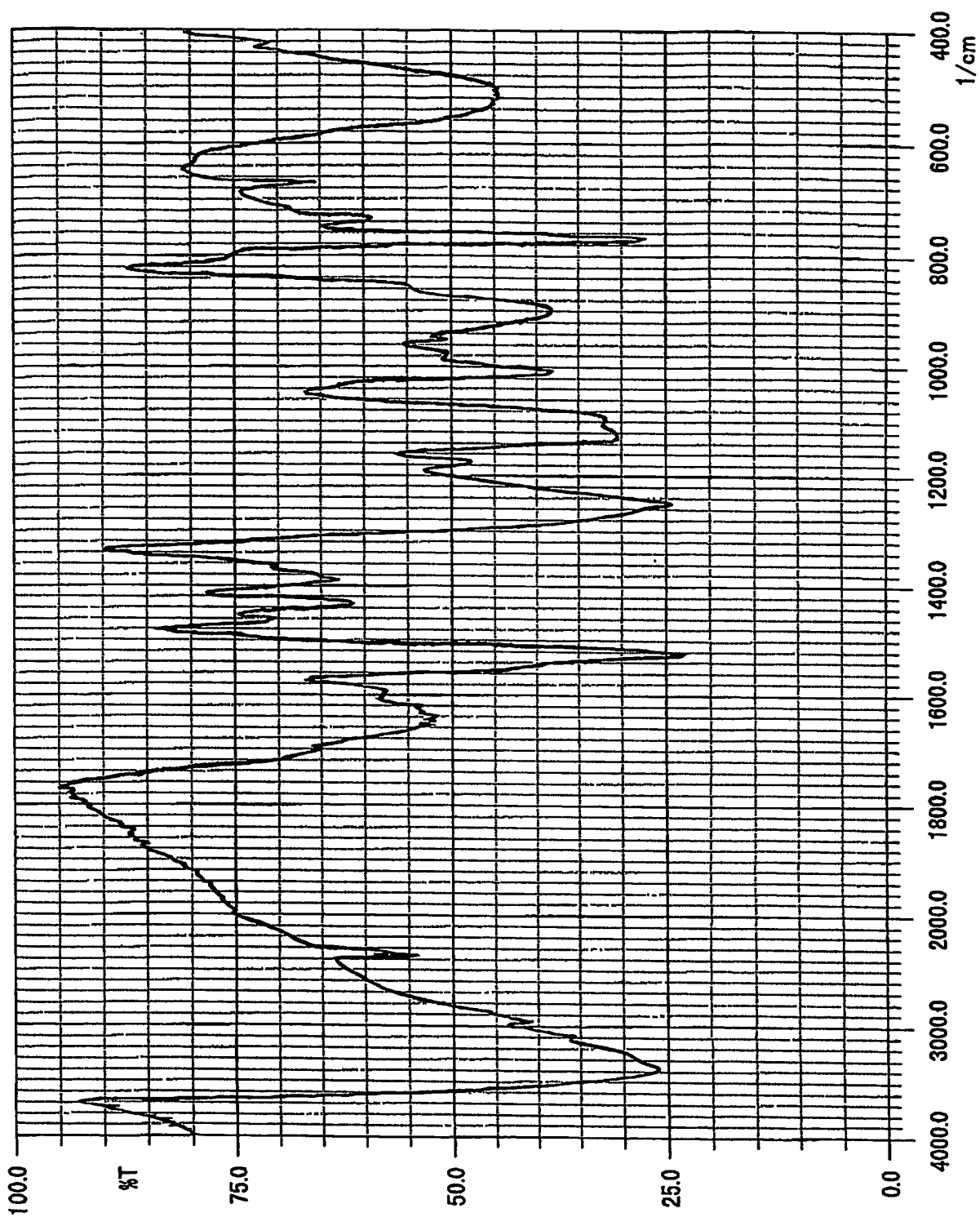
【図 1 2】



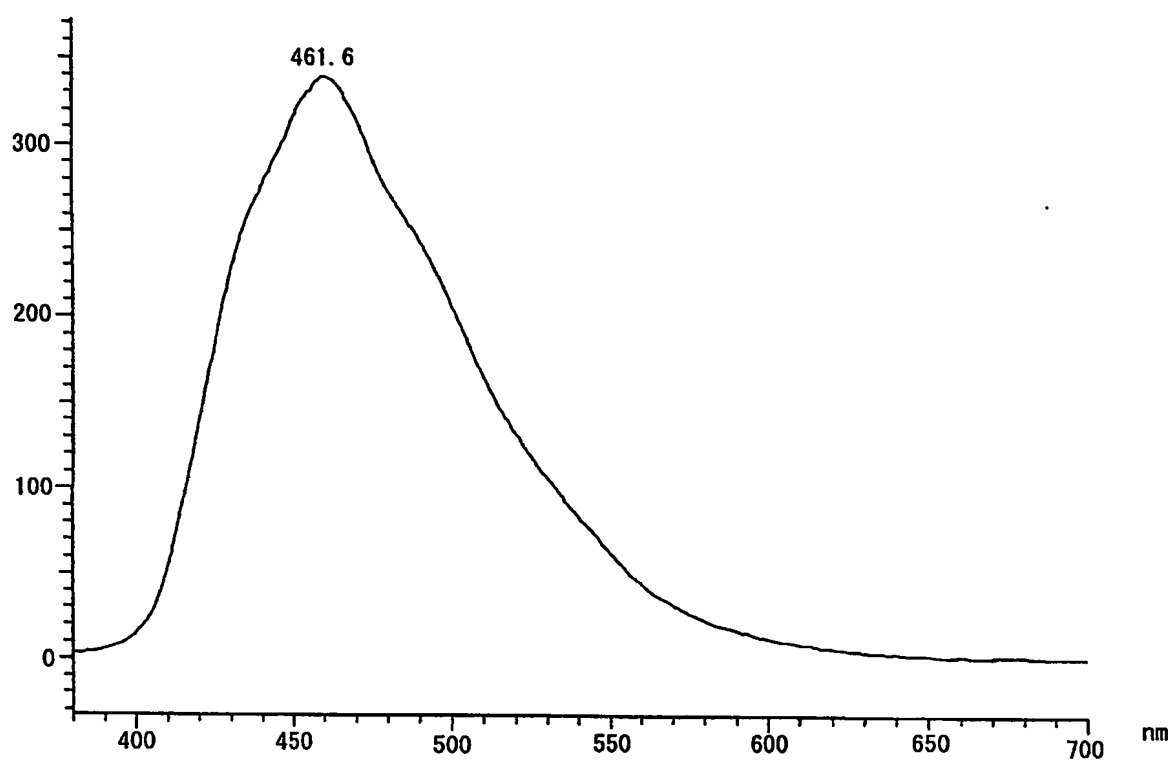
【図 13】



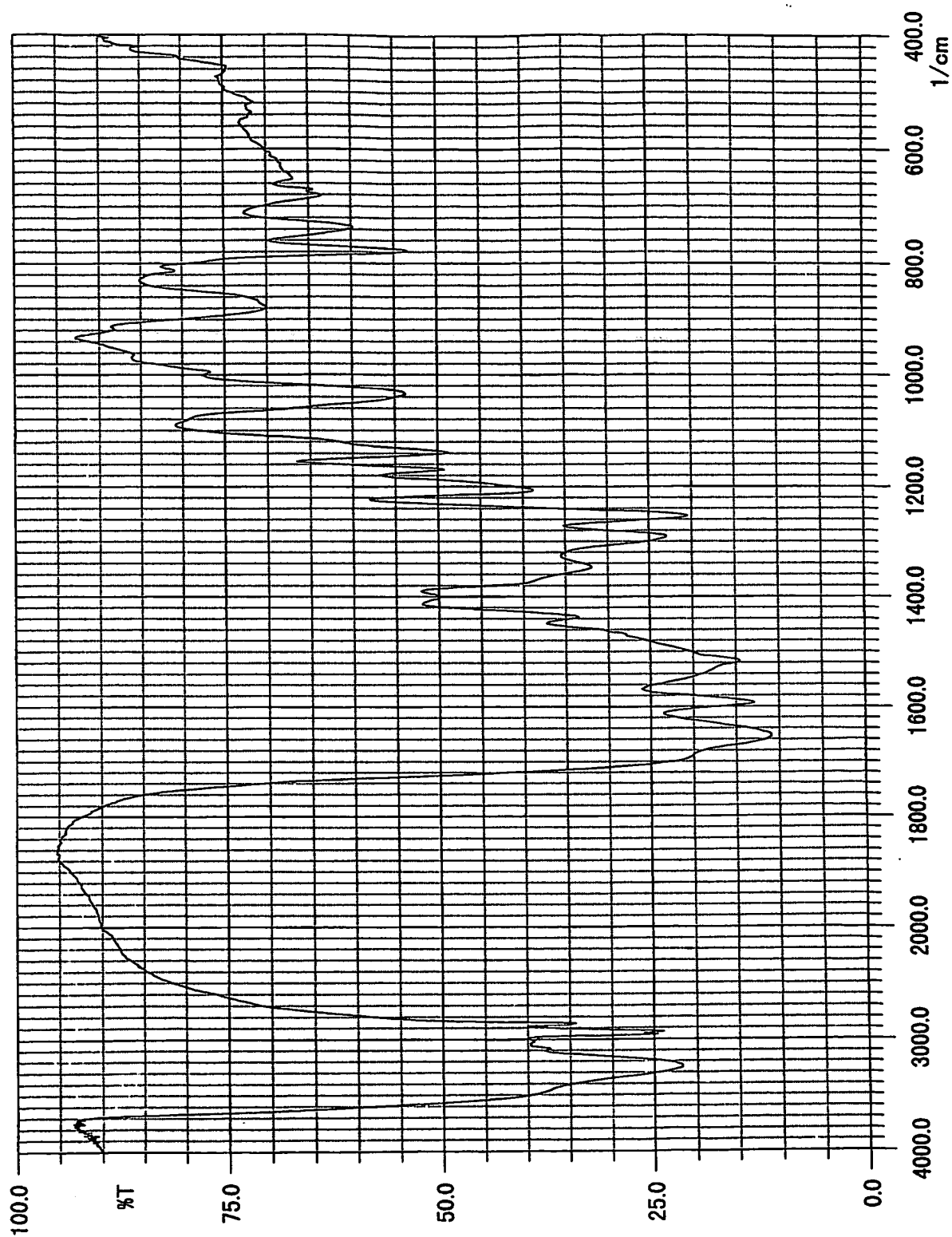
【図 14】



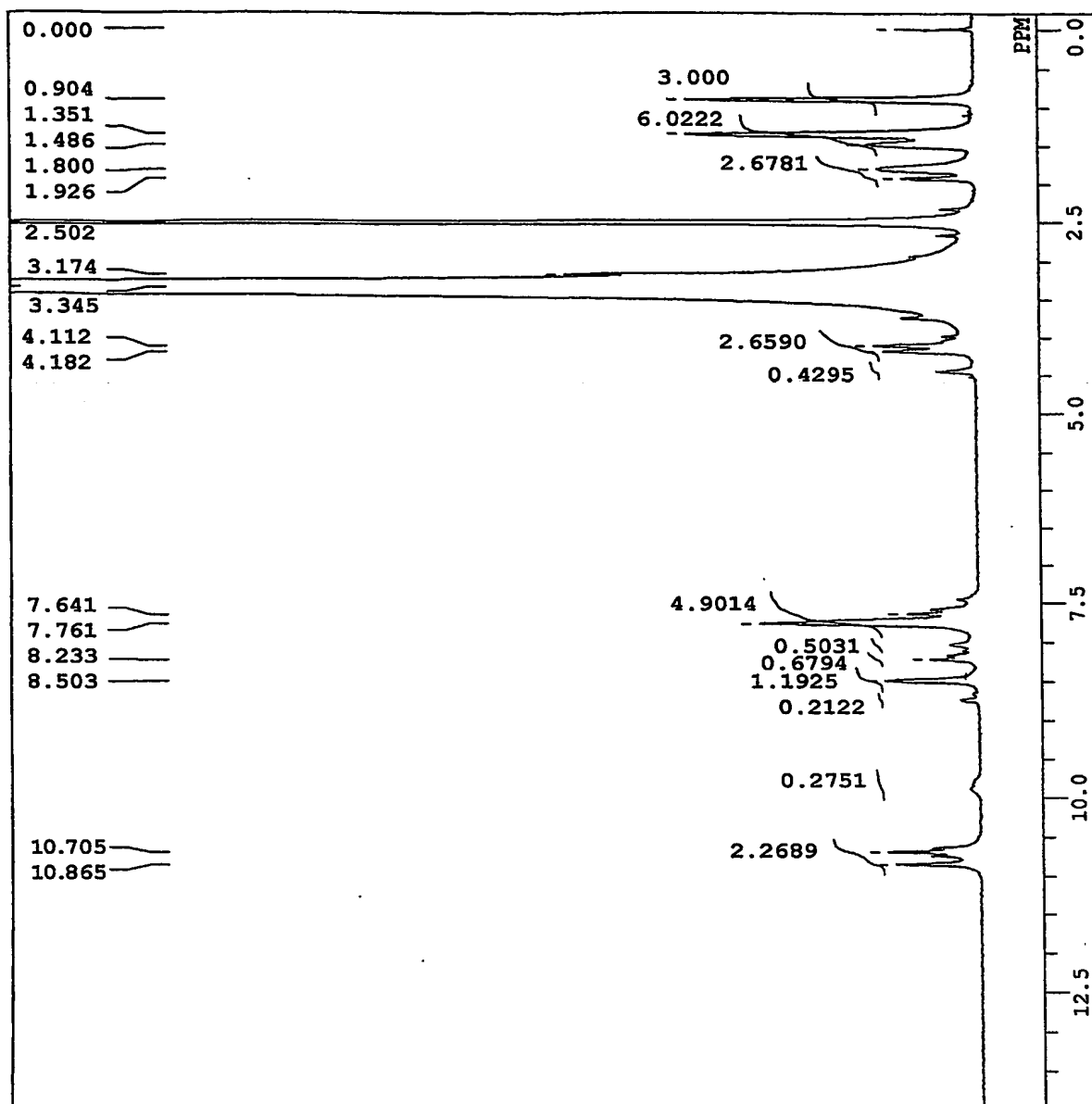
【図 15】



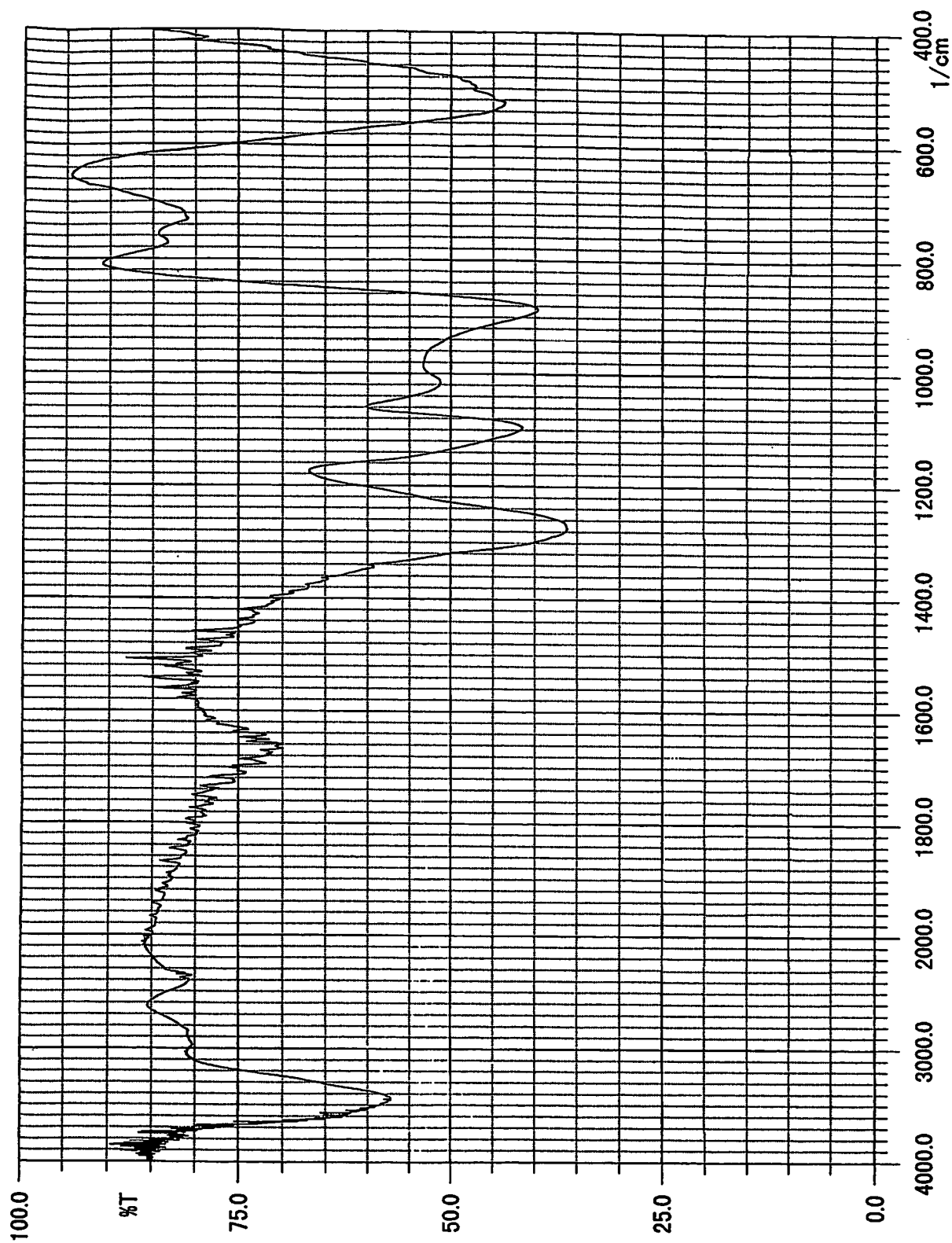
【図 16】



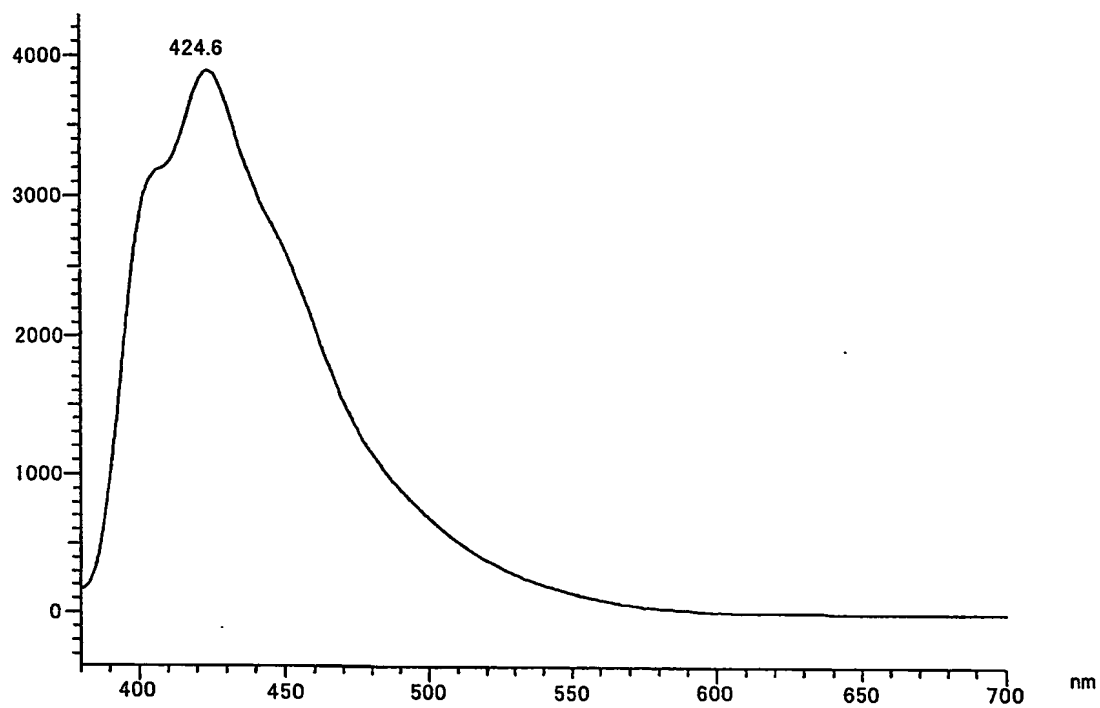
【図 17】



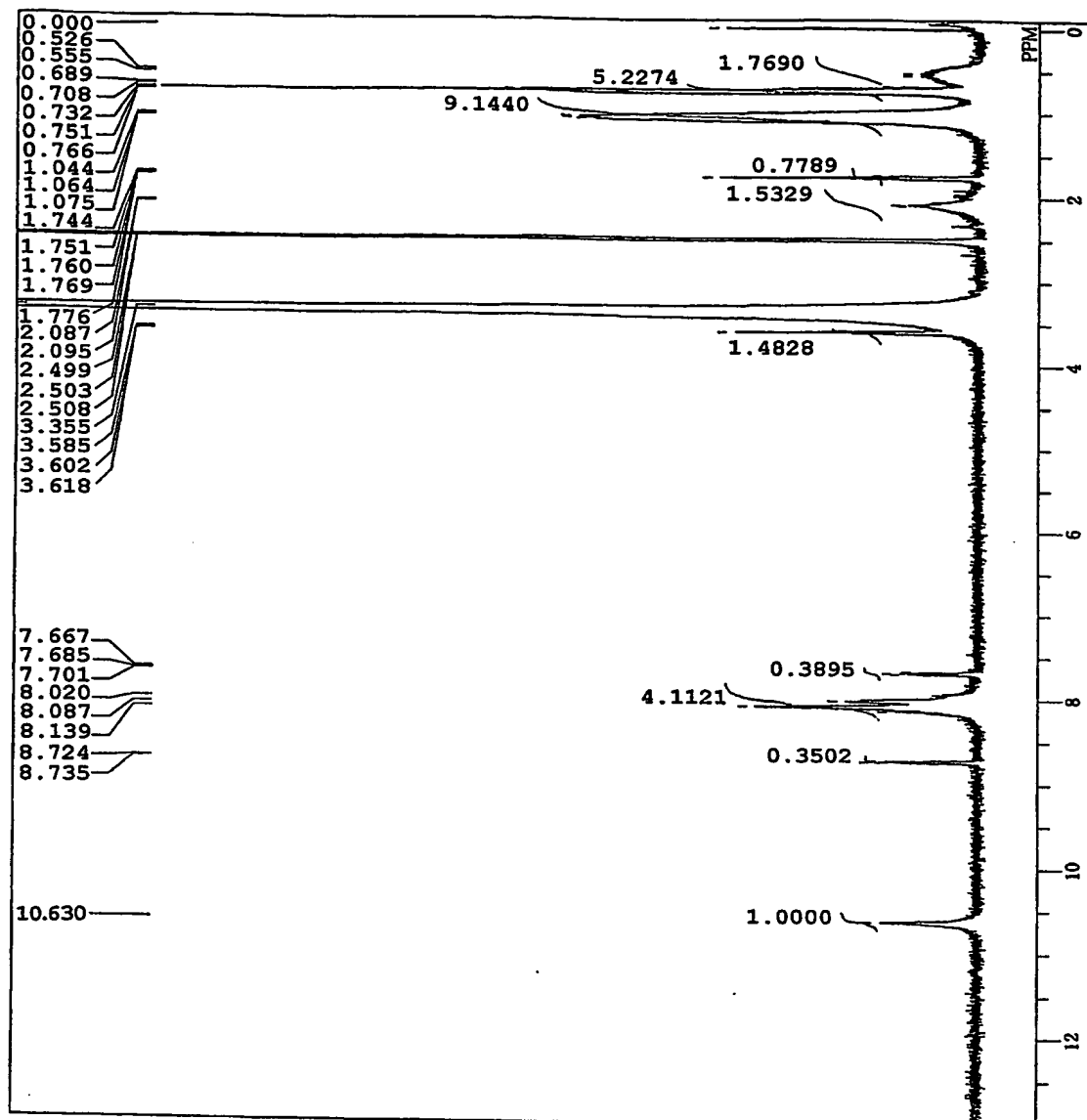
【図 18】



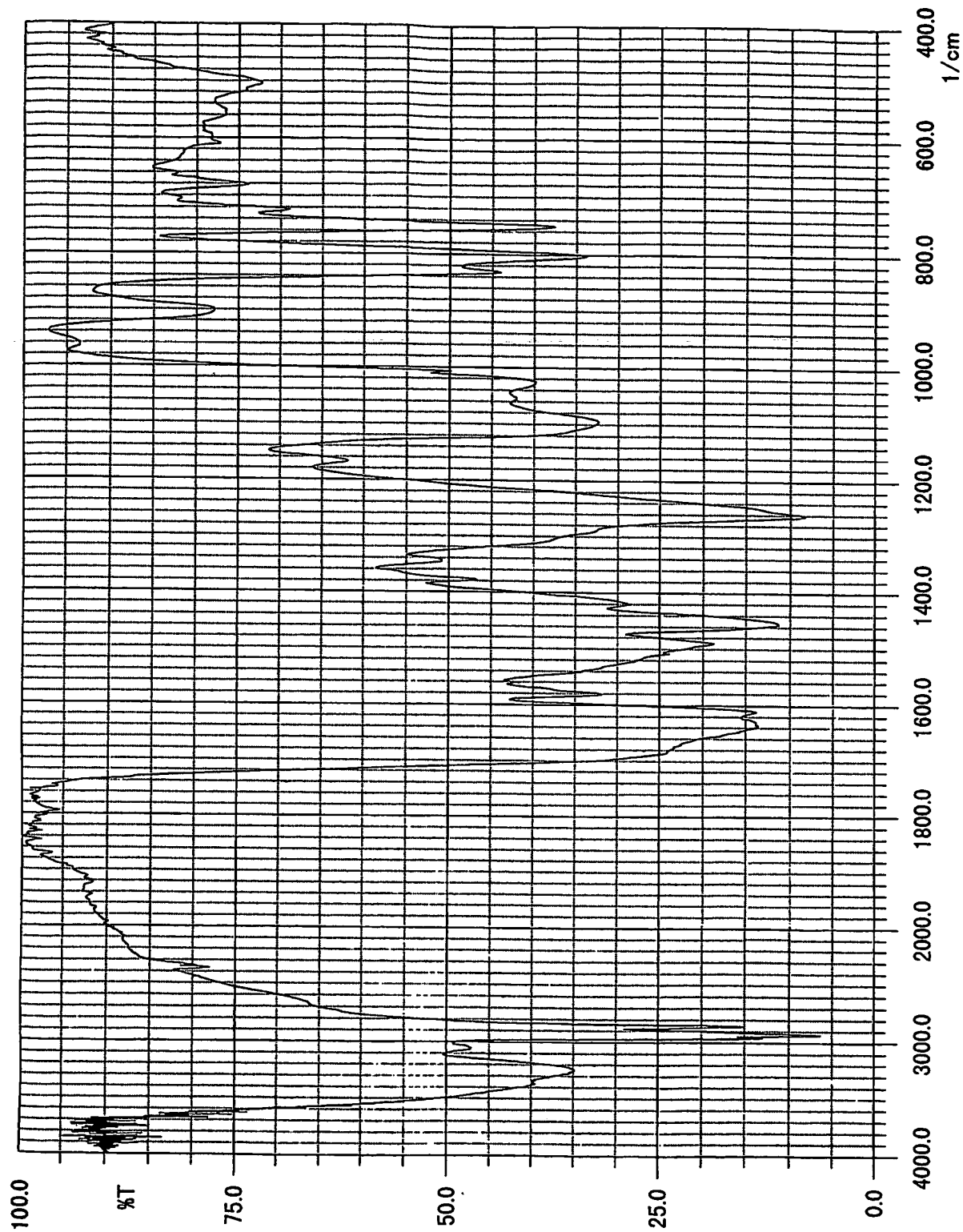
【図 19】



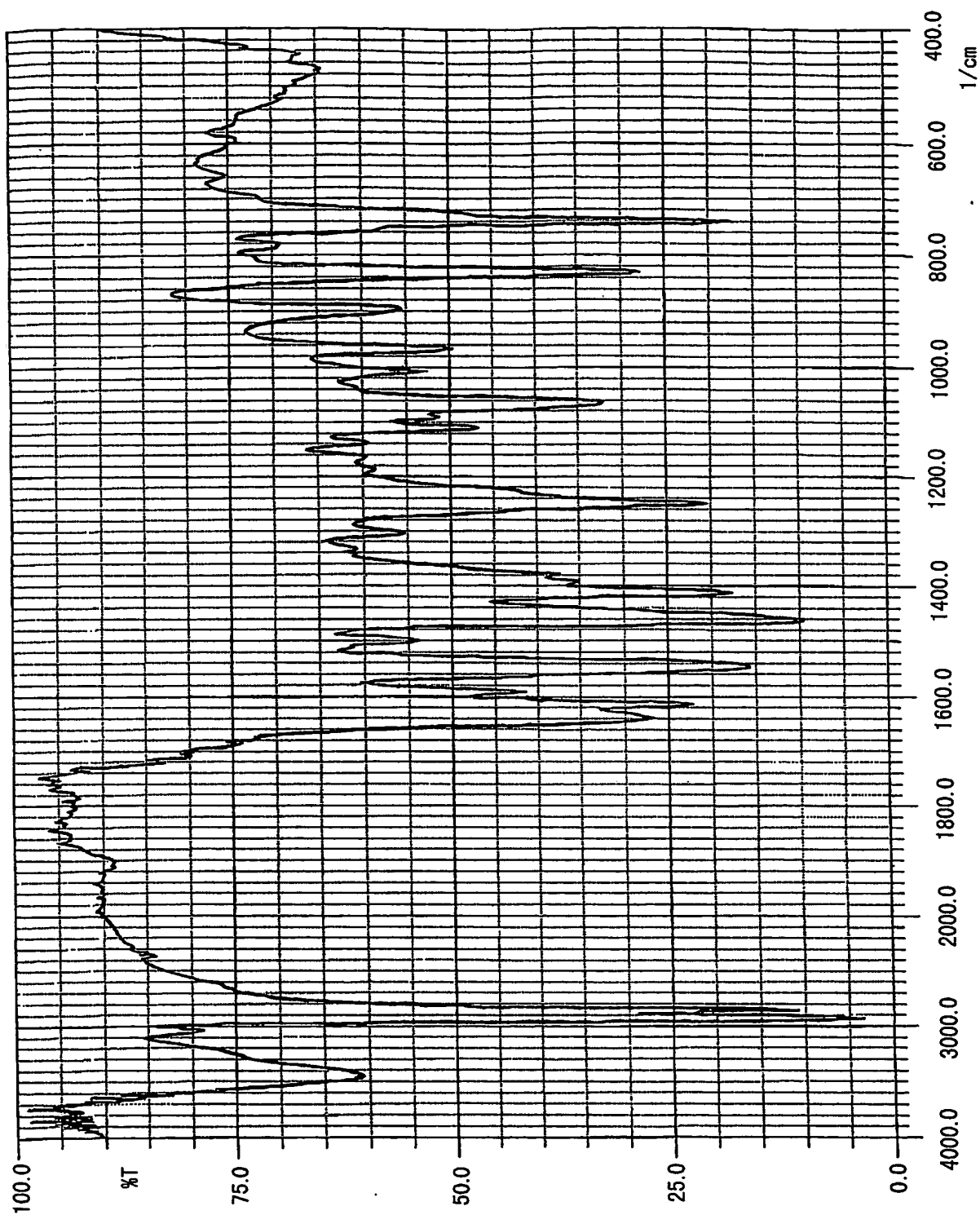
【図 20】



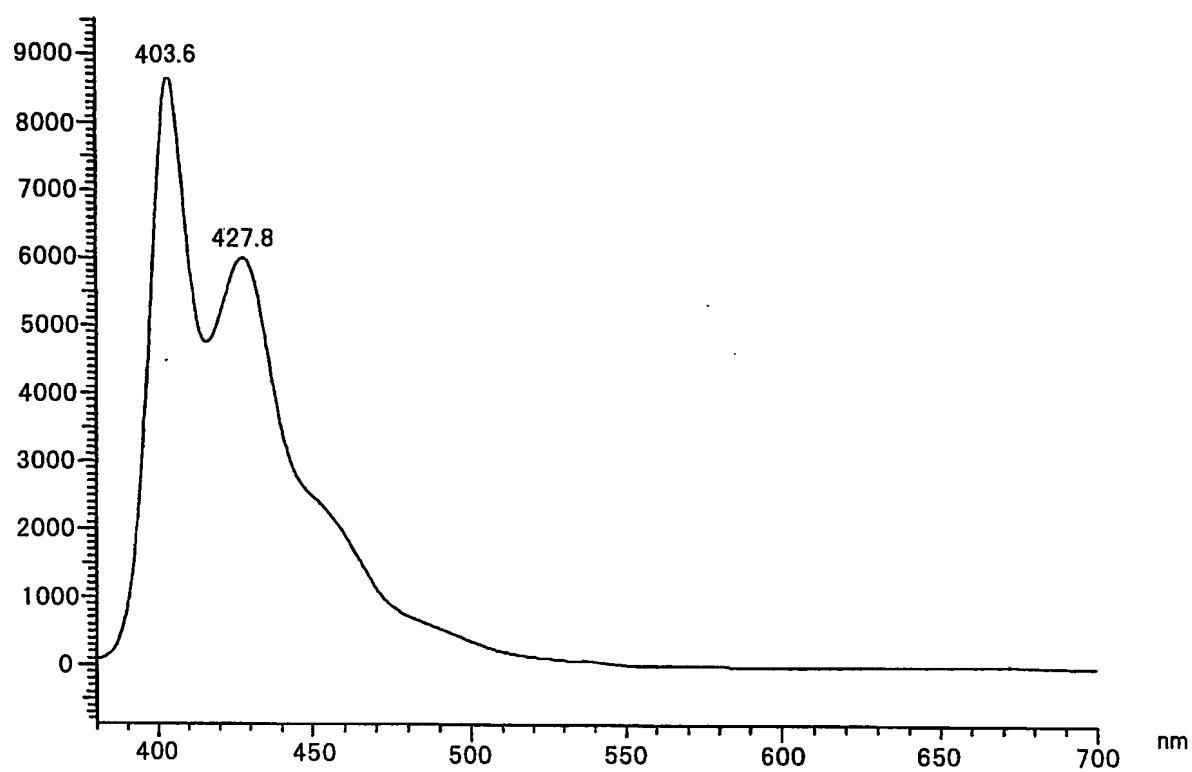
【図 2 1】



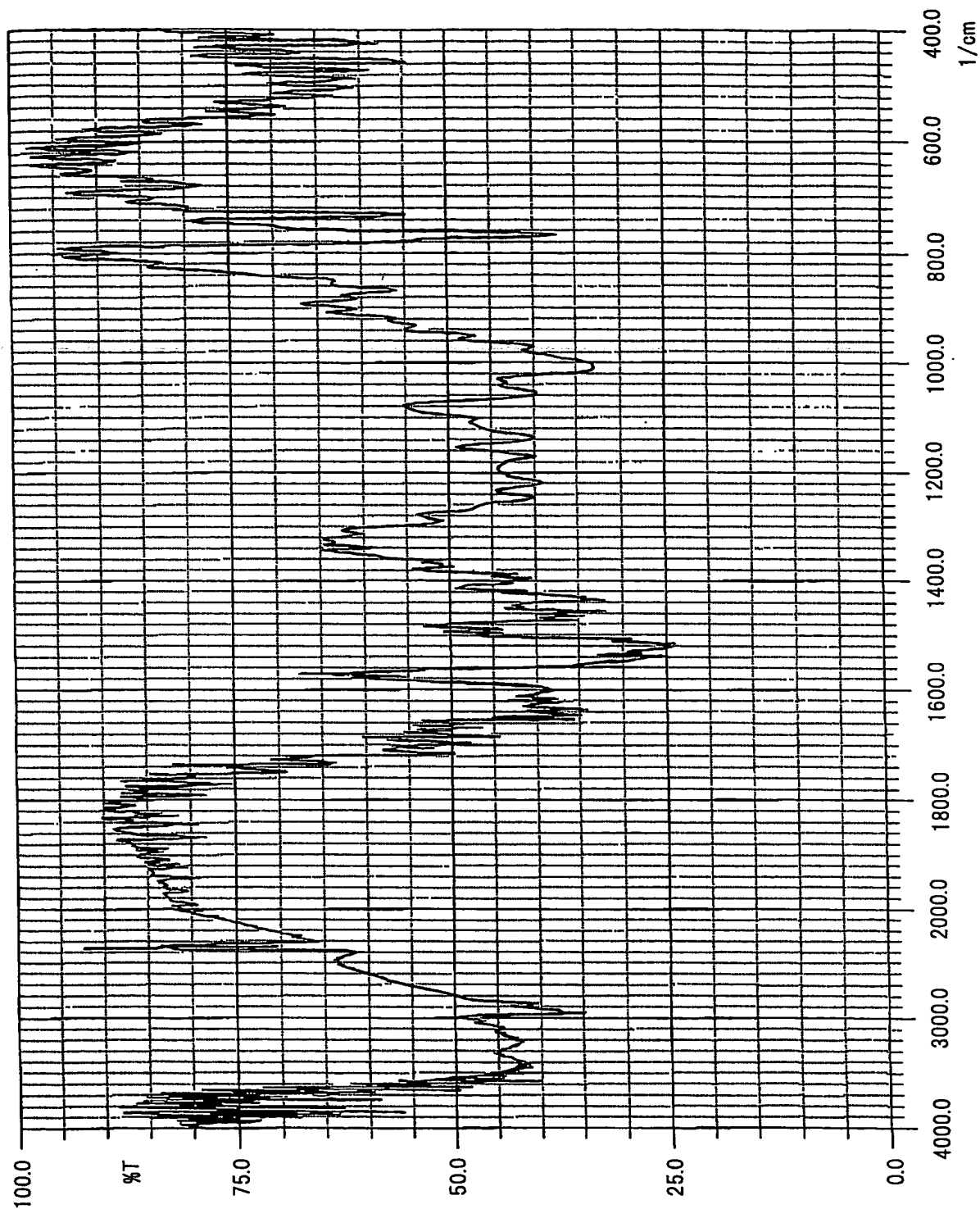
【図 2 2】



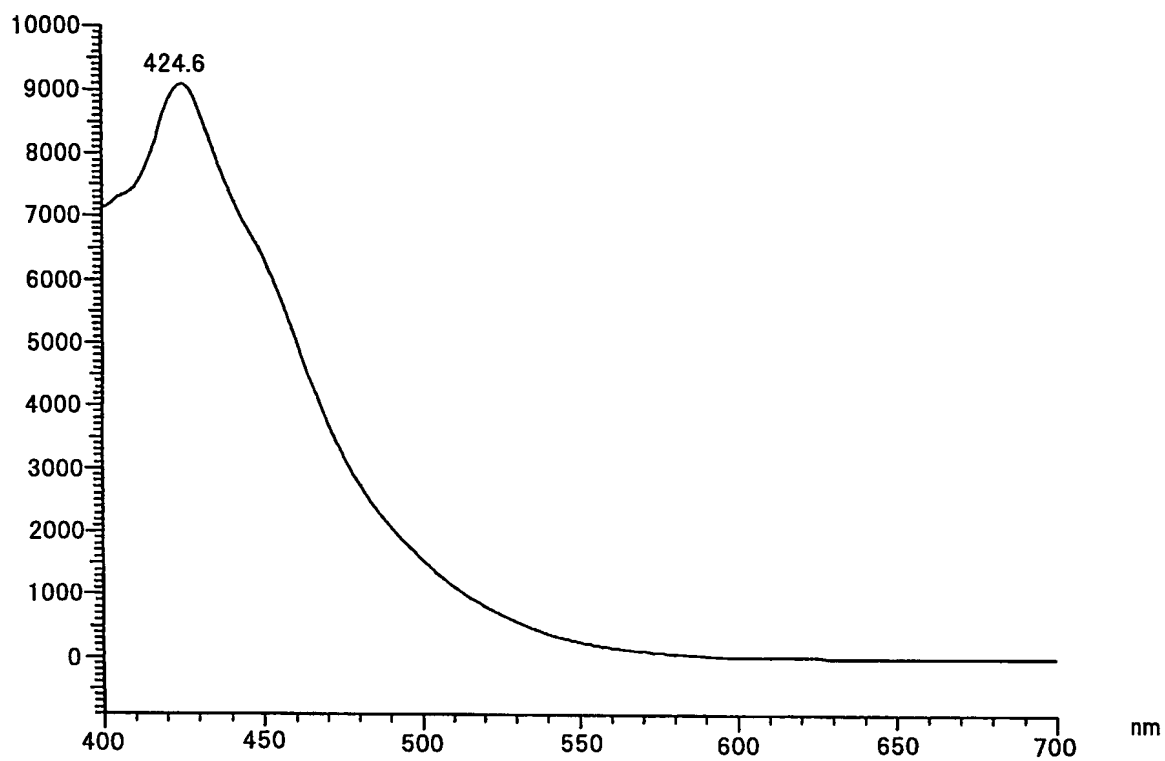
【図 2 3】



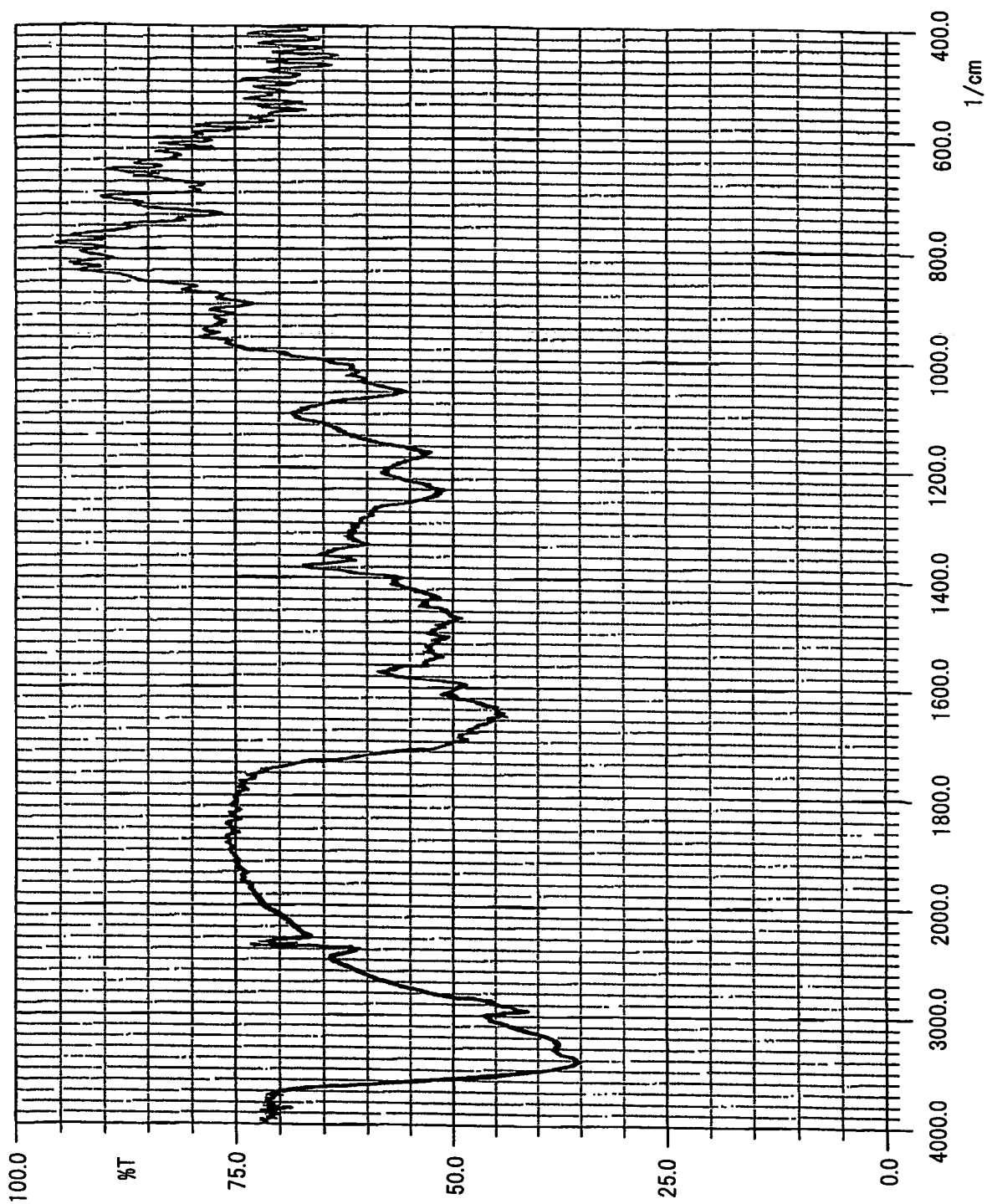
【図 2 4】



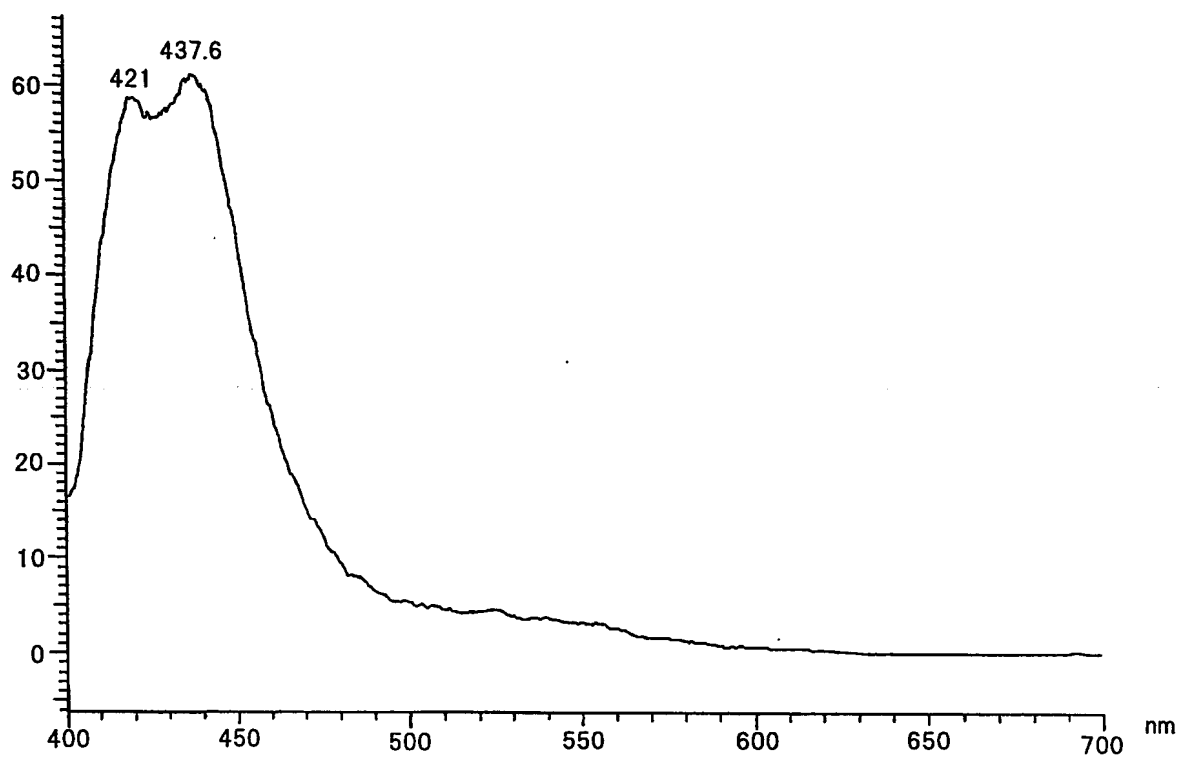
【図 25】



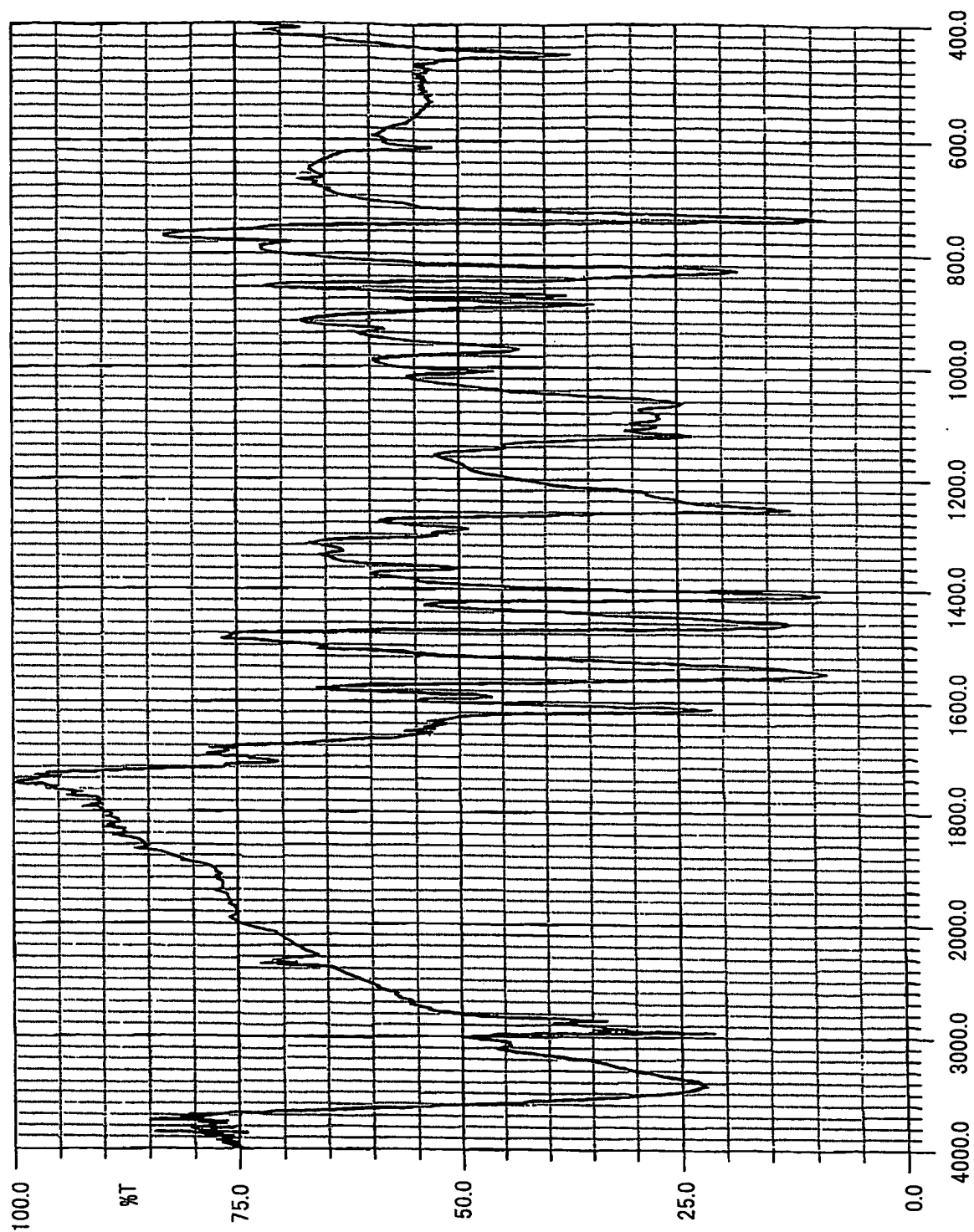
【図 26】



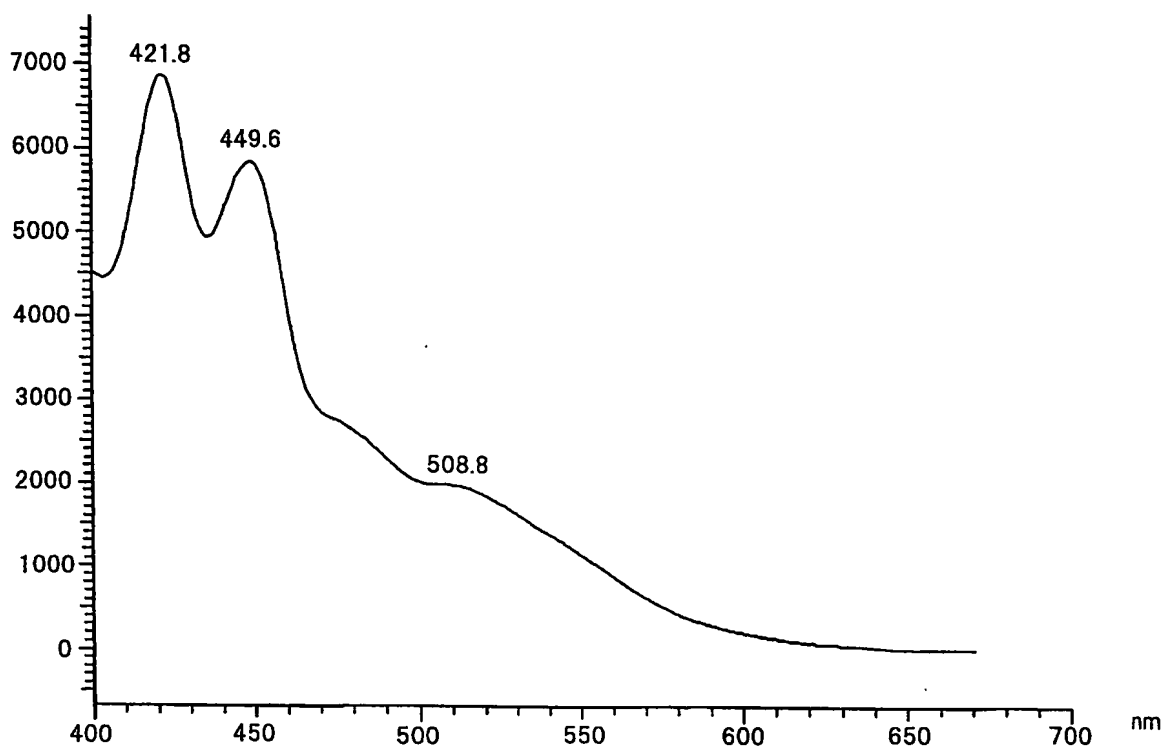
【図 27】



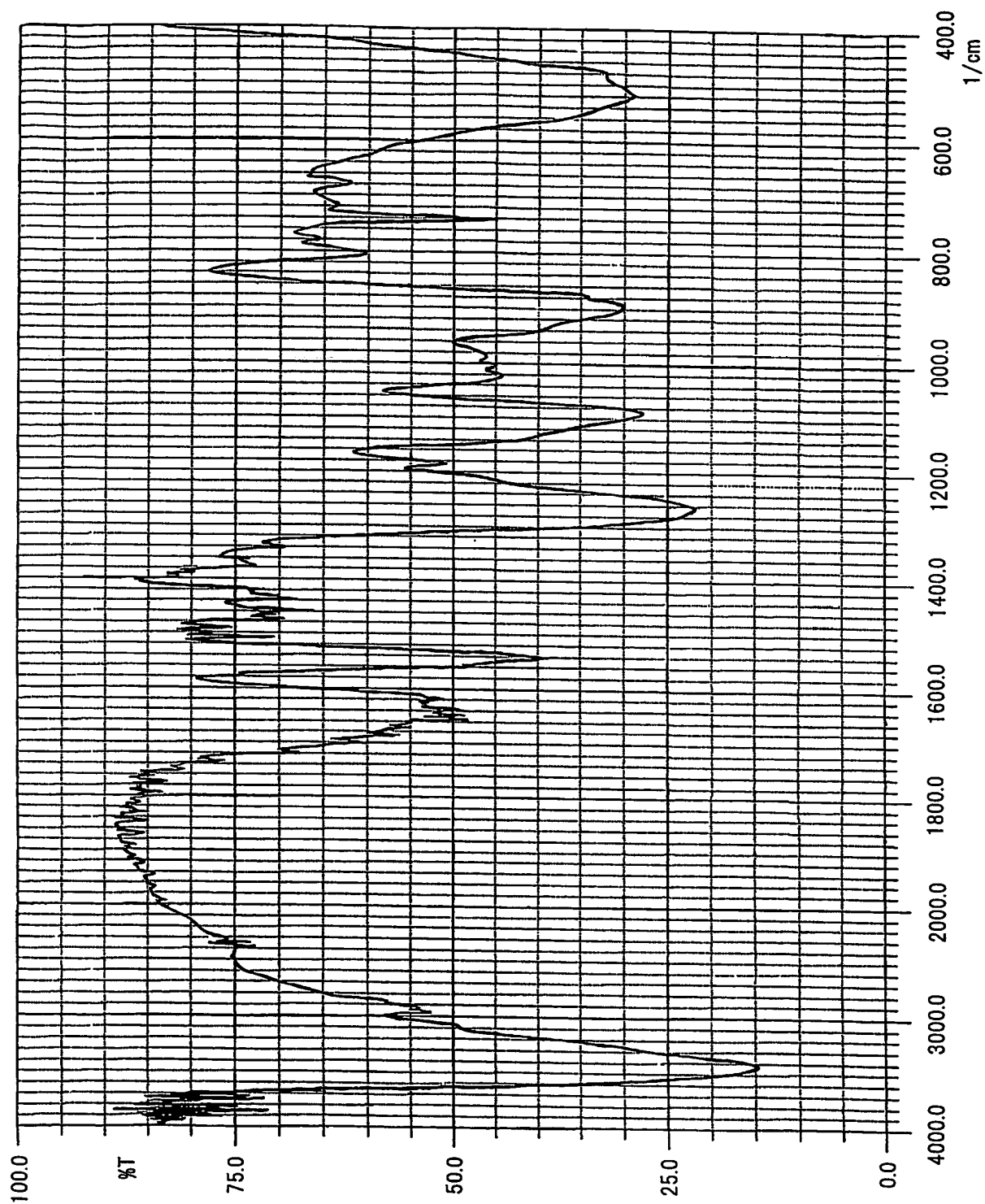
【図 28】



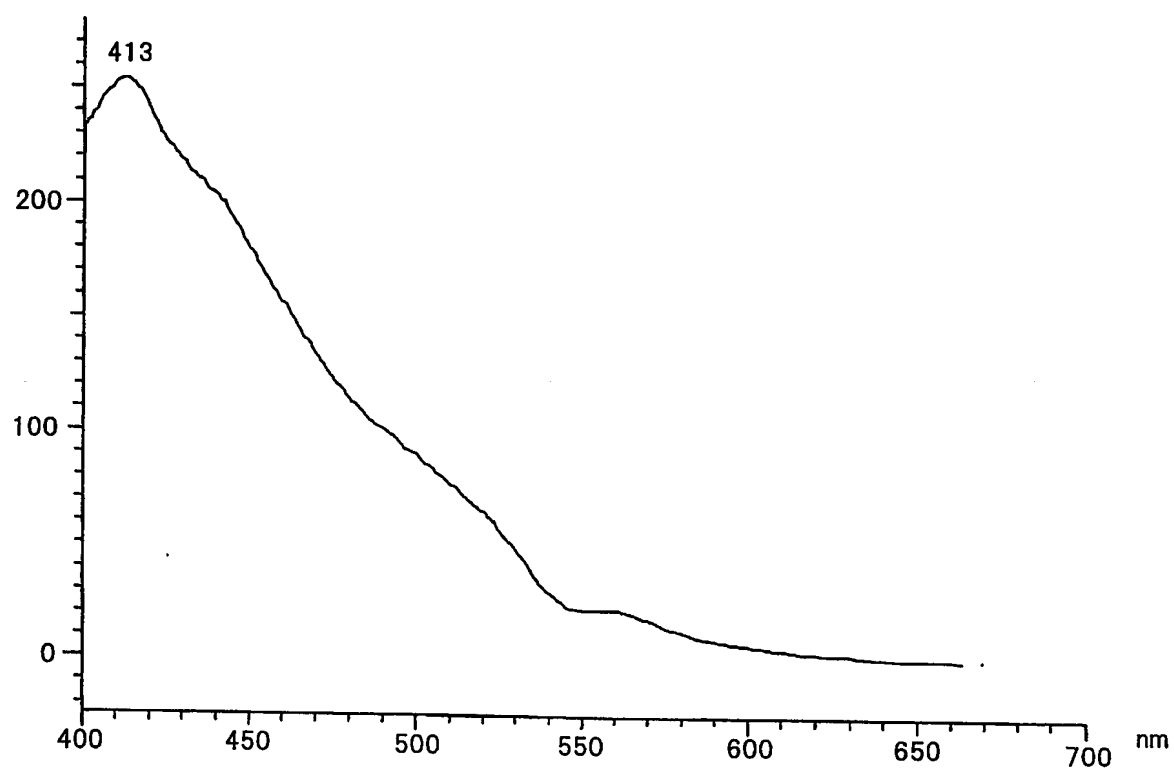
【図 29】



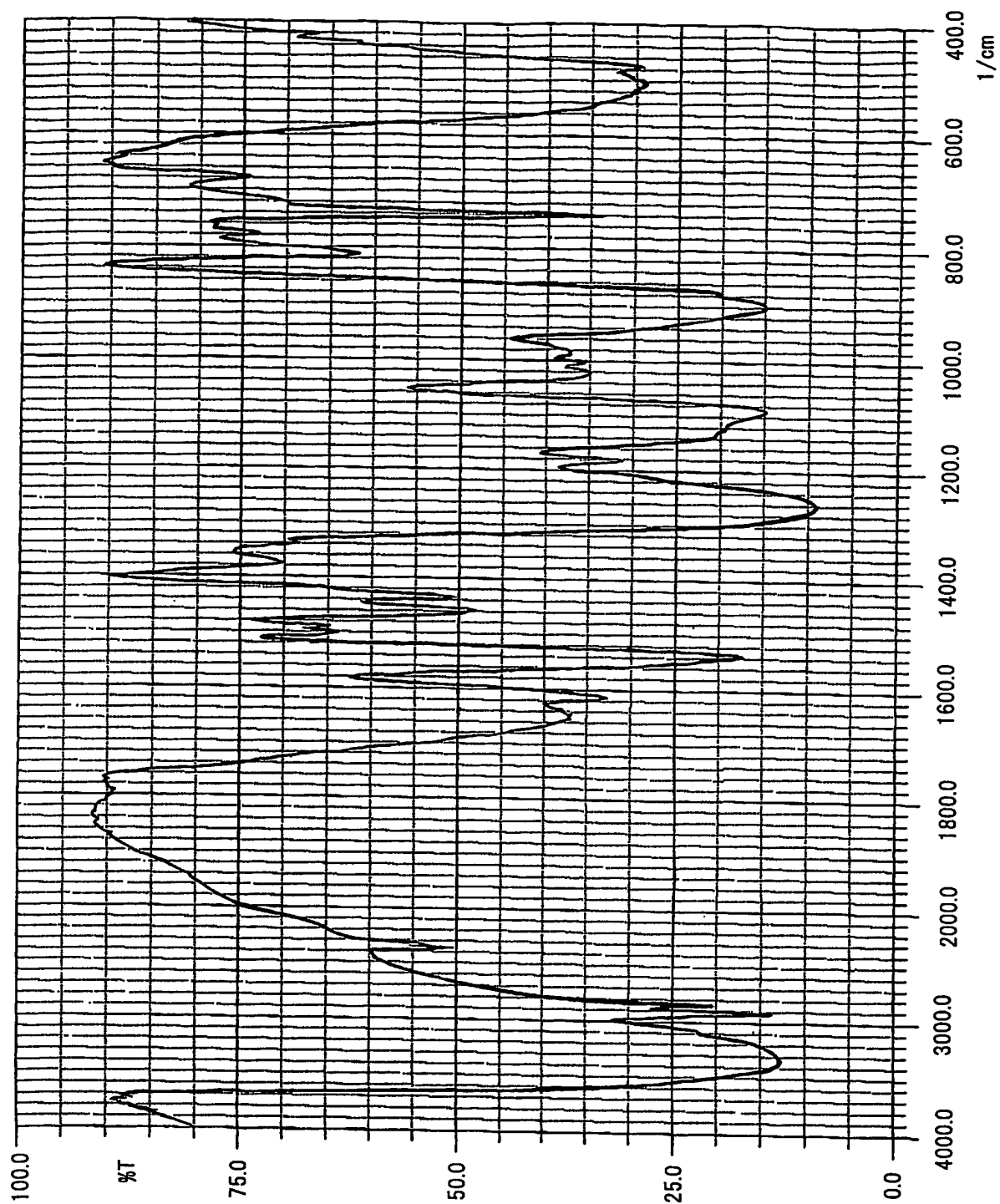
【図 30】



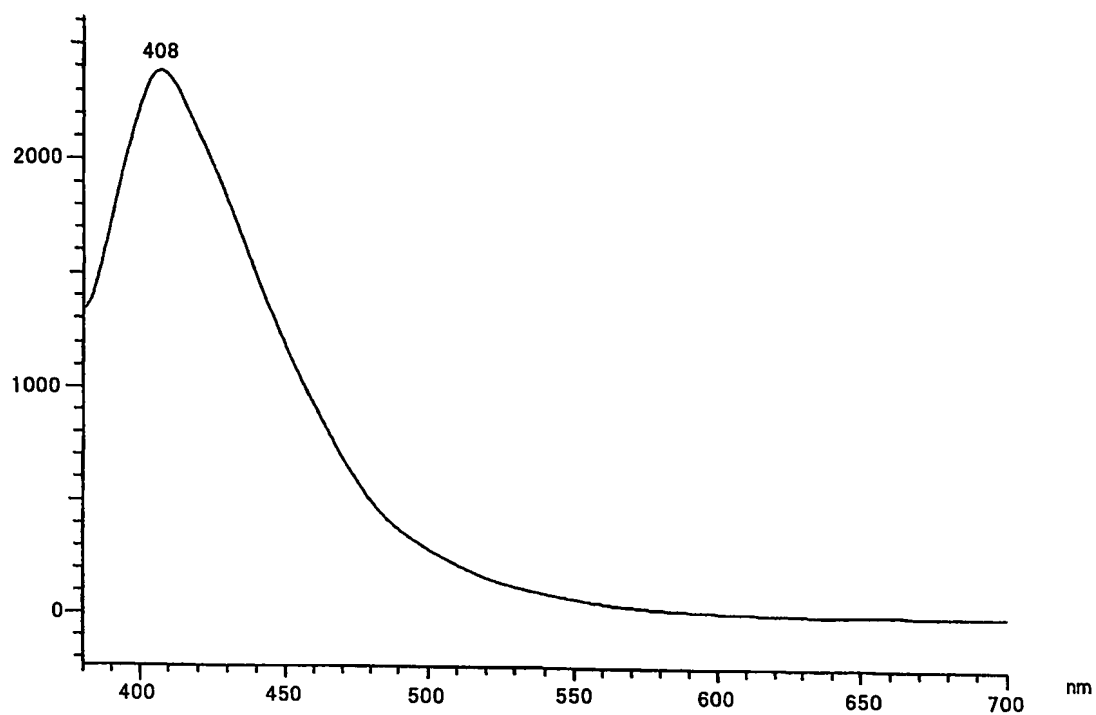
【図 3 1】



【図 3 2】



【図 3 3】



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/13597

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08G73/08, C09K11/06, H05B33/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08G73/00-73/26

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAS ONLINE

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	JP 2003-64003 A (Korea Institute of Science and Technology), 05 March, 2003 (05.03.03), Full text & US 2003-91859 A1	1-6
X A	WO 00/14144 A1 (HOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V.), 16 March, 2000 (16.03.00), PATENTANSPRÜCHE & JP 2002-524596 A & EP 1109851 A1	1, 4, 6 2, 3, 5
X A	WO 01/77203 A2 (UNLAX CORP.), 18 October, 2001 (18.10.01), Claims & EP 1274760 A2 & JP 2003-530476 A	1, 5, 6 2-4

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 08 December, 2003 (08.12.03)	Date of mailing of the international search report 24 December, 2003 (24.12.03)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08G73/08, C09K11/06, H05B33/14

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08G73/00-73/26

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAS ONLINE

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
PA	JP 2003-64003 A (コリア インスティテュート オブ サイエンス アンド テクノロジー) 2003. 03. 05、全文 & US 2003-91859 A1	1-6
X	WO 00/14144 A1 (HOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V.) 2000. 03. 16、PA TENTANSPRÜCHE	1, 4, 6
A	& JP 2002-524596 A & EP 1109851 A1	2, 3, 5

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に関する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

08. 12. 03

国際調査報告の発送日

24.12.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

辰己 雅夫

4 J

2941

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	WO 01/77203 A2 (UNLAX CORPORATION) 2001. 1	1, 5, 6
A	0. 18、CLAIMS &EP 1274760 A2 &JP 2003-530476 A	2-4

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.